

MEDDELELSER

FRA

VESTLANDETS FORSTLIGE FORSØKSSTATION

BIND 4 — HEFTE 4

MEDDELELSE NR. 14
FRA
VESTLANDETS FORSTLIGE FORSØKSSTATION

Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden

Die Löslichkeit der Phosphorsäure in wässrigen Elektrolytlösungen
bei wechselndem pH-Wert und Kationen-Inhalt

Von
TORBJØRN GAARDER

AUSGEFÜHRT MIT UNTERSTÜTZUNG VON BERGENS MUSEUMS FORSKNINGSFOND

BERGEN 1930
AS JOHN GRIEGS BOKTRYKKERI

**„Meddelelser
fra Vestlandets forstlige Forsøksstation“**

publiceres under redaktion av stationens bestyrer; forfatterne er selv ansvarlige for indholdet av deres avhandlinger.

Meddelelserne, der kommer som tvangfri hefter, gis fortløpende nummer; hefterne forenes til bind. De faaes tilkjøps ved henvendelse til forsøksstationen.

(Adr.: Bergens Museum, Bergen.)

Inhalt.

	Seite
1. Einleitung	7
2. Untersuchungen	10
Verfahren und Analysenmethoden	10
Die Löslichkeit des Ferrihydroxyds	15
„ „ „ Ferriphosphats	17
„ „ „ Aluminiumhydroxyds	27
„ „ „ Aluminiumphosphats	34
„ „ „ Kalziumphosphats	49
„ „ „ Magnesiumphosphats	65
Übersicht über die Analysenresultate der Serien Nr. 1—14	70
3. Allgemeine Betrachtungen über die Verhältnisse im Erdboden	80
4. Untersuchungen der späteren Jahre über die Bindung der Phosphorsäure	87
5. Faktoren, die auf die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden einwirken	94
6. Literatur	116
7. Zusammenfassung (in norwegisch) ...	125

Einleitung.

Die Phosphorsäure nimmt bekanntlich eine gewisse Sonderstellung zwischen den für die Pflanzen notwendigen Nahrungsstoffen ein, weil sie verhältnismässig sparsam draussen in der Natur als grössere, treibwerte Mineralerscheinungen vorkommt, und weil sie im allgemeinen so stark in dem Boden gebunden ist, dass die Bodenflüssigkeit nur äusserst kleine Mengen davon in Lösung enthält, ob auch bedeutendes von leichtlöslicher Phosphatdüngung zugeführt ist.

Die zahlreichen Untersuchungen, die während der Jahre über die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden ausgeführt worden sind, haben gezeigt, dass die Faktoren, die hier die Löslichkeit der Phosphorsäure und die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses und damit auch die Zufuhr von Phosphat für die Pflanzen und die Mikroorganismen regulieren, ziemlich verschieden sind von denen, die die Zufuhr der übrigen Nahrungsstoffe regulieren. Der Bindung der Phosphorsäure im Erdboden sind daher auch in den späteren Jahren zahlreiche Untersuchungen geweiht worden; man kann aber noch nicht sagen, dass in der Frage volle Klarheit gebracht worden ist (siehe z. B. Russell (1927), und die Verhandlungsreferate von den Erdboden-Chemikersitzungen der späteren Jahre: Base Exchange in Soils, a general discussion held by The Faraday Society (London 1924) — Actes de la IVième Conference internationale de pedologie, Rome, 12.—19. mai 1924 (Rome 1926) — Comptes rendus de la deuxième Commission de l'association internationale de la Science du Sol. Volume A (Groningen, Holland 1926), Volume B (Groningen, Holland 1927) — Proceedings and Papers of the First International Congress of Soil Science convened in Washington D. C. June 13.—22., 1927 (Washington D. C. 1928)).

Die Phosphorsäure kommt in organischen Stoffen gebunden, in „unlöslichen“ Mineralphosphaten und als mehr oder weniger leichtlösliche, anorganische Phosphate im Boden vor. Die organischen Stoffe werden von den Mikroorganismen niedergebrochen, und der Phosphor wird dann zuletzt als lösliches Phosphat freigegeben. Jetzt erst kann er von den Pflanzen und den Mikroorganismen ausgenutzt werden. Die Mineralphosphate geben die Phosphorsäure durch die

Verwitterung so langsam frei, dass wir auf sie in dieser Verbindung keine Rücksicht nehmen brauchen. Es ist daher von den anorganischen — und von den aus organischen Stoffen freigegebenen — Phosphaten, von denen die Pflanzen und die Mikroorganismen ihren Phosphor hauptsächlich erhalten.

In der natürlichen Bodenlösung findet man im allgemeinen Phosphorsäuremengen variierend zwischen ca. 0.02 (armer Torfboden, Untergrundlehm Boden) und 2 Mgr. P_2O_5 oder etwas mehr pro Liter (humushaltiger Sandboden, reicher Gartenboden), (v. Wrangell, 1926). Die Bodenlösung enthält also äusserst kleine Mengen von gelöster Phosphorsäure.

Aus den Pflanzenkulturversuchen v. Wrangell's scheint es hervorzugehen, dass die Pflanzen (es ist doch hier ein Unterschied zwischen den verschiedenen Arten) die gelösten Phosphate bis zu einer Verdünnung von ca. 0.1 Mgr. P_2O_5 pro Liter ausnutzen können. Man glaubt, dass die Phosphatkonzentration der Bodenlösung nur ausnahmsweise so niedrig sein kann (0.05 Mgr. pro Liter), dass sie ein begrenzender Faktor des Pflanzenwuchses wird. In dieser Voraussetzung glaubt man, dass die entscheidenden Faktoren im Erdboden sind: Die total verfügbare wasserlösliche Phosphorsäuremenge und die Geschwindigkeit, womit sich diese allmählich löst, je nachdem die Mikroorganismen und die Pflanzen die gelöste Phosphorsäure verbrauchen.

Einige Forscher meinen, dass der niedrige Phosphorsäureinhalt der Bodenlösung im allgemeinen mehr durch die Natur und adsorbierende Fähigkeit der Bodenart bestimmt wird, als durch die chemische Natur der Phosphate im Erdboden oder die der anorganischen Phosphate, die als Düngung zugeführt werden. So zitiert z. B. v. Wrangell, dass sowohl von Ca-, Al- und Fe-Anhydrophosphat in Wasser viel mehr Phosphorsäure gelöst wird, als man im Bodenwasser findet, und nur wenn Kalkbase der wässerigen Auflösung zugeführt wird, werden so kleine Mengen gelöst, dass sie mit denen des Bodenwassers verglichen werden können.

Andere Forscher meinen dagegen, dass die Bindung der Phosphorsäure von rein chemischer Natur ist und durch das Vorhandensein einer Reihe reaktiver Basen (Kationen) bestimmt ist. Der Erdboden enthält folgende sechs wichtige Kationen: Fe, Al, Ca, Mg, K und Na. Von diesen bilden die zwei letztgenannten, nämlich K und Na, verhältnismässig leichtlösliche Phosphate bei den Reaktionen (pH-Werten), von denen hier im allgemeinen die Rede sein kann. Die vier erstgenannten dagegen vermögen schwer lösliche Phosphate zu bilden, und es sind diese Basen, die, wie man glaubt, die Ursache der starken Bindung der Phosphorsäure im Erdboden sind (siehe z. B. Comber, 1924).

Es ist daher von Interesse zu untersuchen, wie die Löslichkeit dieser verschiedenen schwer löslichen Phosphate mit der Reaktion (dem pH-Wert) und der Basenmenge wechselt, und dann besonders innerhalb des pH-Gebietes, das im allgemeinen im Erdboden getroffen wird.

Indem man die Verhältnisse untersucht, wie sie in rein anorganischen Salzlösungen vorkommen, sollte man dann eine Reihe Löslichkeitsdaten erlangen, die vielleicht zulassen, dass einige Schlussfolgerungen mit Rücksicht auf die Bindung und die Freimachung der Phosphorsäure im Erdboden gezogen werden können. Dies war die Beabsichtigung beim Planen der Versuche, deren Resultate unten näher besprochen werden.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung über die Bindung der Phosphorsäure in wässrigen anorganischen Salzlösungen von wechselndem pH-Wert waren eine Reihe Untersuchungen über die Salpetersäureproduktion im Erdboden, die der Verfasser in den späteren Jahren mit Prof. O. Hagem zusammen unternommen hat (Gaarder und Hagem, 1921 a—b, 1923, 1928). Diese Untersuchungen gaben das Resultat, dass im Erdboden verschiedene Rassen von Nitrifikationsbakterien mit verschiedenen Ansprüchen an den Säuregrad (pH-Wert) der Bodenlösung vorkommen. Indessen wurden die Nitrifikationsverhältnisse im Erdboden gefunden so variierend zu sein, dass man voraussetzen musste, dass auch andere Faktoren eingriffen und für das Gedeihen und die Tätigkeit der Nitrifikationsbakterien bestimmend wurden. Es lässt sich denken, dass solche Faktoren z. B. der Zugang von Ammoniak ist, — das Ausgangsprodukt auf welchem der Nitrifikationsprozess beruht — sowie der Zugang von löslicher Phosphorsäure (siehe S. 88). Während Untersuchungen über die Ammoniakproduktion von O. Hagem aufgenommen sind, hat der gegenwärtige Verfasser die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden als Gegenstand einer näheren Untersuchung gemacht. Die folgenden Untersuchungen wurden im Herbst 1926 angefangen und im Winter 1928 beendet. Verschiedener Umstände wegen ist die Publikation dieser Arbeit jetzt erst ermöglicht.

Die Untersuchungen.

Verfahren und Analysenmethoden.

Modernen Anschauungen nach (siehe z. B. Bjerrum (1928, 1929), Müller (1928), Wiegener (1925)), spielt das Lösungsmittel keine passive Rolle, wenn ein Stoff sich in diesem löst. Wenn z. B. ein anorganisches Salz sich in Wasser löst, meint man, dass der Prozess in der Weise verläuft, dass die dipolen Wassermoleküle sich zwischen den Ionen im Kristallgitter des Salzes eindringen: Das elektrische Ionenfeld bringt die Dipole gegen die Stellen ein, die die grösste Feldstärke haben, wodurch das einzelne Ion von einer Hülle orientierter (polarisierter) Dipole umgeben wird, und dabei Gelegenheit erhält gelöst zu werden. Je grösser die Verdünnung ist, desto mehr wird daher ein Ion von dem entgegengesetzt geladenen Ion (im Kristallgitter) entfernt, eine Trennung, die mit Dissoziation gleichbedeutend ist. Dieser Auffassung nach sind die gelösten Elektrolyte in der wässrigen Auflösung vollständig dissociiert, und die Ionen kommen nicht frei vor, sondern in grösserem oder kleinerem Grade hydratisiert.

Wenn daher ein Salz sich in Wasser löst, dann beruht dies darauf, dass die Hydratationstendenz der Salzionen grösser ist als die interionischen Kräfte im Kristallgitter. Enthält das Wasser schon im voraus mehr oder weniger von gelösten Elektrolyten, dann lässt sich die Hydratationstendenz der Salzionen davon beeinflussen, und wird in Stärke wechseln können, je nach der Art und Menge der gelösten Elektrolyte. Selbst wenn daher die Reaktion (der pH-Wert) in wässrigen Auflösungen gleich und unverändert ist, so wird die Art (und Menge) der gegenwärtigen Ionen verursachen, dass die Menge vom Salze, die pro Vol.-Einheit gelöst wird, mit der Art (und der Menge) dieser Ionen wechseln kann, selbst wenn diese nicht mit den Ionen des Salzes chemisch reagieren.

In den folgenden Versuchen über die Beeinflussung, welche wechselnde Reaktion (pH-Wert) und wechselnder Kationen-Inhalt auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in wässrigen Auflösungen haben, — kann daher nicht davon abgesehen

werden, dass der Inhalt der wässrigen Auflösung von Anionen (die Art und Menge deren) auch den Verhältnissen sein Gepräge gibt. Strenggenommen gelten daher die nachgewiesenen Verhältnisse nur für Auflösungen von einer solchen Zusammensetzung wie die, die hier benutzt wurden.

Die Versuche über die Löslichkeit der Phosphorsäure in wässrigen, anorganischen Salzlösungen wurden wie genannt angestellt, um, wenn möglich, aus den Resultaten, die man hier erhalten würde, Schlussfolgerungen über die Bindung und die Löslichkeit der Phosphorsäure im Erdboden ziehen zu können. Die Versuche wurden nach einem derartigen Verfahren durchgeführt wie das, das bei der Untersuchung über die Bindung der Phosphorsäure in wässrigen Bodenschlämmungen von wechselnder Reaktion benutzt wurde, und wovon anderswo berichtet werden soll.

Die einzelne Versuchsserie wurde in folgender Weise hergestellt: In 500 ccm. weithalsige Glasflaschen mit eingeschliffenem Glaspropfen, wurden wechselnde Mengen von CO₂-freiem, destilliertem Wasser und wässrigen Elektrolytlösungen eingeführt, so dass das Totalvolumen der wässrigen Auflösung in jeder Flasche 300 ccm. wurde. Abgesehen davon, dass wechselnde Mengen entweder von Salzsäure oder von Natronlauge zugesetzt wurden (um wechselnde Reaktion (pH) in den Flaschen zu geben), so wurde jeder Flasche in der Versuchsserie immer eine konstante Menge von jeder einzelnen der übrigen benutzten Salzlösungen zugesetzt.

Die Flaschen standen dann gut gepropft in kürzere oder längere Zeit bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (18—20 °C), und wurden dabei täglich wiederholt gut geschüttelt. (Die Zeit variierte von ein Paar Tagen bis zu ca. 120 Tagen, je nachdem die Gleichgewichtseinstellung in der Flaschenreihe sich schnell oder langsam zu verlaufen zeigte). Wenn die Gleichgewichtsverhältnisse erreicht waren, wurden aus dem Flascheninhalt Proben ausgenommen, worin der pH-Wert mit Hilfe der Kinhydronelektrode Biilmann's bestimmt wurde. Wo diese Elektrode sich nicht brauchen liess, wurde die Bestimmung entweder kolorimetrisch (wenn nötig im Ultrafiltrat) oder mit Hilfe der Platinwasserstoffelektrode ausgeführt. Im letzten Fall wurde als Standardelektrode die „gesättigte Kalomelektrode“ Michaelis' benutzt. Bei der Bestimmung des pH-Wertes nach der Methode Biilmann's wurde die Standardelektrode Veibel's benutzt (Veibel 1923). Die Verbindung zwischen dem gemessenen Potential (π), der Temperatur (T) und dem pH ist dann durch folgende Gleichung gegeben (Biilmann 1927):

$$(1) \quad \text{pH} = 2.029 + \frac{\pi}{0.0001984 \cdot T}$$

Der pH-Wert wird also durch eine elektrometrische Messung festgestellt, und der pH ist daher mit Hilfe der Gleichung (1) definiert, worin er mit dem Potential des elektrischen Elements zusammen eingeht, das von der Versuchslösung und der benutzten Standardlösung ausgemacht wird. Den Begriff pH — den Wasserstoffionenexponent — verdankt man wie bekannt S. P. L. Sørensen, und man versteht mit pH den negativen Logarithmus zu C_H (der Wasserstoffionenkonzentration): (2) $\text{pH} = -\log C_H$. Die neueren Untersuchungen über den Zustand der Elektrolyte in wässrigen Auflösungen haben indessen gezeigt, dass das Wasserstoffion nicht in freiem Zustand in Wasser existieren kann; es ist als Oxoniumion mit einem oder vielleicht mehreren Wassermolekülen associiert vorhanden. Man hat weiter klargelegt, dass die Definition in der Gleichung (2) selbst in verdünnten, wässrigen Auflösungen nur begrenzt richtig ist. Eine kurze Übersicht über diese Verhältnisse findet man z. B. bei K. Linderstrøm-Lang (1928).

Bei den hier ausgeführten Versuchen ist der mit Hilfe der Gleichung (1) festgestellte pH-Wert in den Tabellen aufgeführt, und eine Umrechnung von dem pH- zu dem entsprechenden C_H -Wert mit Hilfe der Gleichung (2) ist nicht ausgeführt worden.

Nachdem der pH-Wert der Mischung in der Versuchsflasche bestimmt worden war, wurde der zurückgebliebene Inhalt durch ein Zsigmondy-Membranultrafilter filtriert, um die wässrige Auflösung von ungelösten Feinpartikeln zu befreien, (R. Zsigmondy (1926). Siehe auch: Jander-Zakowski: Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter. Leipzig 1929). Während der Filtrierung wurde (wenn nötig) dafür gesorgt, dass die Kohlensäure der Luft keine Gelegenheit erhielt, auf die Auflösung einwirken zu können und den pH-Wert dieser zu verändern. Dies war von Bedeutung, und ebenso dass das Filtrat mit unverändertem pH-Wert durch das Ultra-Filter passierte, indem die wässrige Auflösung mit gewissen von den gelösten Stoffen gesättigt war bei eben dem pH-Wert, den der Versuchsflaschen-Inhalt besass. Nur die Portionen des Filtrates, die nach der Filtrierung einen unveränderten pH-Wert zeigten, wurden daher zur Analyse gelöster Bestandteile benutzt. In passenden Volumenmengen von dieser (vollständig klaren) Ultrafiltratportion wurde der Inhalt gelöster Bestandteile mit Hilfe der unten genannten Analysenmethoden bestimmt. Die gefundene Menge von gelöstem Stoffe wurde dann, um für die ganze wässrige Auflösung der Versuchsflasche (300 ccm.) zu gelten, umgerechnet, und ist als Anzahl Mgr.-Äquivalente pro 300 ccm. wässriger Auflösung in den Tabellen unten angegeben.

Die Phosphorsäure wurde entweder 1) als Ammoniumphosphorsäuremolybdat in gewöhnlicher Weise gefällt und danach gewichtsanalytisch nach Woy als Phosphormolybdänsäureanhydrid bestimmt (siehe die allgemeinen analytischen Handbücher), oder 2) sie wurde nach der Methode Denigès' (Atkins und Wilson 1926, Denigès 1921) kolorimetrisch bestimmt, sofern nur äusserst kleine Mengen gelöst vorkamen.

Aluminium und Eisen. Die Sesquioxyde wurden nicht als Hydroxyde mit Ammoniak gefällt, weil Kontrollversuche zeigten, dass der ausgefällte Niederschlag bedeutende Mengen von Kalk und Magnesium adsorbierte und — trotz sorgfältiges Auswaschens — festhielt, wenn diese Stoffe sich in der Auflösung befanden. Aluminium und Eisen wurden daher als basische Acetate gefällt, der Niederschlag wurde getrocknet, geglüht und gewogen, und in dieser Weise wurde der Inhalt von Sesquioxyden ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) bestimmt. Der Inhalt von Eisen wurde in einer besonderen Analysenprobe (siehe unten) bestimmt. Der Inhalt von Aluminium wurde pro Differenz berechnet, wenn Eisen in der Auflösung vorkam.

Sofern die wässrige Auflösung auch Phosphorsäure samt Kalzium und Magnesium enthielt, wurde die Analyse erschwert. Bei der Fällung der Sesquioxyde werden dann — je nach der Menge der gelösten Phosphorsäure — das Eisen (teilweise oder ganz) und das Aluminium (teilweise oder ganz) als Phosphat niedergeschlagen, und wenn Überschuss von Phosphorsäure vorhanden ist, wird man auch risikieren können, dass etwas Kalziumphosphat gefällt wird (siehe die Untersuchungen unten und die Fig. 15—16). Die Fällung des Kalziumphosphats kann indessen verhindert werden, sofern die Fällung in genügend saurer Flüssigkeit ausgeführt wird ($\text{pH} < 4.8$) (Fig. 10—11), und dies kann durchgeführt werden, wenn man die Acetatmethode (Fällung als basisch essigsäure Salze) benutzt.

Bei der Bestimmung des Inhalts von Aluminium und Eisen in der wässrigen Auflösung wurde daher im allgemeinen folgendes Verfahren gefolgt: Es wurden zwei Portionen (A und B) aus der Auflösung abgemessen. In der einen Portion (A) wurden Aluminium und Eisen, als basisch essigsäures Aluminium und als basisch essigsäures Eisen und (oder) als Phosphat, wenn auch Phosphorsäure in der Auflösung vorkam, gefällt. Bei der Fällung wurde Essigsäure zuerst zugesetzt und dann wurde Ammoniak unter guter Umrührung zugetropft, bis die Auflösung einen pH -Wert = 4.7 zeigte (Indikator: Brom-cresolgrün). Enthält nämlich die Analysenprobe Überschuss von Phosphorsäure und ausserdem Kalzium, dann wird auch Kalkphosphat gefällt werden können, wenn zuerst Ammoniak zugetropft wird, so dass die Reaktion schwach alkalisch erscheint. Wird daher die Essig-

säure zuletzt zugesetzt, dann risikiert man, dass Kalkphosphat gefällt wird, und dass nicht alles von dem Kalkphosphat Zeit und Gelegenheit dazu erhält, sich wieder lösen zu können. Der Niederschlag wurde getrocknet, gegläht und gewogen, wonach die darin eventuell vorhandene Menge von Phosphorsäure in dem aufgeschlossenen und ausgelaugten Niederschlage bestimmt wurde (siehe die analytischen Handbücher). Damit war der Inhalt der Analysenprobe von Sesquioxyden ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) bestimmt. (Im Filtrat + Waschwasser von der Fällung der Sesquioxyde wurden Kalk (und Magnesium) bestimmt).

Der Inhalt von Eisenoxyd (Fe_2O_3) wurde in der anderen abgemessenen Portion (B) der Auflösung für sich bestimmt, wonach der Inhalt von Aluminiumoxyd (Al_2O_3) als die Differenz zwischen der gefundenen Sesquioxydmenge und der Eisenoxydmenge festgestellt wurde. Zur Bestimmung des Eisengehalts wurde die jodometrische Methode nach Karl Mohr benutzt (siehe z. B. Treadwell: *Analyt. Chemie* Bd. 2).

Sofern die Analysenprobe nur sehr kleine Mengen von Al und Fe enthielt, wurden zum (qualitativen und) quantitativen Nachweisen folgende kolorimetrische Methoden benutzt: Das Aluminium wurde mit Hilfe der Alizarin-S-Methode Atack's bestimmt (F. W. Atack 1915). Das Eisen wurde mit Hilfe der Sulfocyanatmethode bestimmt (siehe z. B. Thresh and Beale: *The examination of waters and water supplies*. 3. Ed. 1925).

Kalzium und Magnesium. Wie oben genannt, wurde der Inhalt von Ca und Mg im Filtrat + Waschwasser von der Sesquioxydfällung bestimmt, wenn Sesquioxyde vorhanden waren. Es wurde bis zu einem passenden Volumen (80 ccm.) eingedampft, wonach das Kalzium als Kalziumoxalat in gewöhnlicher Weise in schwach mit Essigsäure gesäuerter Auflösung gefällt wurde. Das Oxalat wurde in Schwefelsäure gelöst, wonach die Auflösung mit $\frac{n}{50}$ Permanganat titriert wurde, (F. W. Hillebrand: *The analysis of silicate and carbonate rocks*. S. 140—147, Washington 1919).

Filtrat + Waschwasser von der Kalziumfällung wurde bis zu einem passenden Volumen eingedampft, wonach das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen wurde (Hillebrand: l. c. S. 148).

Es gilt für alle die benutzten Analysenmethoden, dass Blindversuche mit den angewendeten Reagenzien für jede neue Serie ausgeführt wurden. Mit Ausnahme davon, dass hierbei — statt der Analysenprobe (des Ultrafiltrates) — das entsprechende Volumen von destilliertem Wasser benutzt wurde, war das Verfahren übrigens ganz dasselbe. Bei der Ausrechnung des Analysenresultates wurde immer Rücksicht auf das Resultat der Blindproben-Analyse genommen.

Die Löslichkeit des Ferrihydroxyds.

Das Ferrihydroxyd wird im allgemeinen im Bodenwasser nicht gelöst vorkommen, weil es selbst aus ziemlich sauren Auflösungen gefällt wird. So hat Britton (1925) nachgewiesen, dass das Ferriion aus seiner wässerigen Auflösung schon bei pH-Werten zwischen 2 und 3 gefällt wird. Und Pollard fand, einer Mitteilung an Britton (1927 c) nach, dass, wenn er Salzsäure dem Boden zusetzte, dann wurde erst Eisen in dem salzsauren Bodenextrakt beobachtet, wenn der pH-Wert unter 1.5 gesunken war.

Bei der Untersuchung über die Fällung des Ferriions aus wässerigen Auflösungen als Ferrihydroxyd wurde folgende Flüssigkeitsmischung benutzt:

Serie 1.

a	ccm.	Wasser	
+ 5.0	„	0.9101 n	FeCl ₃ -Lösung
+ b	„	0.1028 n	NaOH- „
<hr/>			
=	300	ccm.	

wurden in der Reihenfolge, wie hier genannt, zu einem Gesamtvolumen von 300 ccm. (a + 5.0 + b = 300 ccm.) gemischt. Wasser und NaOH-Lösung wurden also in wechselnden Mengen den verschiedenen Flaschen der Versuchsserie zugesetzt, während der Inhalt von Ferrichlorid überall derselbe und 4.5505 Mgr.-Äquivalenten Fe entsprechend war.

Die in jede einzelne Flasche eingeführte NaOH-Menge ist unten in Tabelle 1 aufgeführt. Nach dem Mischen stand die Serie (7 Flaschen) 5 Tage und wurde jeden Tag wiederholt sorgfältig geschüttelt. Gleich nach dem Mischen bildete sich in den Flaschen Nr. 7—5 reichlicher Niederschlag, während in den Flaschen Nr. 4—1 nur Spuren von Niederschlag, und dann am schwachsten in Nr. 2—1, vorkamen. Nach 5 Tagen war in Nr. 4—1 kein Niederschlag zurück. Dies steht mit der charakteristischen Fähigkeit des Chlorions, die Bildung von kolloidal dispergiertem Ferrihydroxyd zu befördern, in Verbindung, wobei die Fällung des Hydroxyds verhindert wird. In Nr. 7—5 hatten sich grössere Mengen Niederschlag abgesetzt. Die Analyse der Mischungen gab die Resultate, die unten in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Sie sind in Fig. 1, S. 17 graphisch dargestellt. Aus Tabelle und Figur geht hervor, dass in den Mischungen mit pH \approx 5.2 kein Eisen gelöst worden war. Dagegen konnte man bei pH = 4.9 in dem Ultrafiltrate Spuren von Eisen nachweisen, aber erst bei pH = ca. 3.6 (siehe Fig. 1) fingen merkbare Mengen von Eisen an in Lösung zu gehen. (Die Ultrafiltrate Nr. 7—4

waren dann auch ganz farblos, während Nr. 3 eine helle, gelbe Farbe zeigte). Von nun an stieg der Inhalt von gelöstem Eisen mit fortgesetzt sinkendem pH-Wert sehr rasch, und bei $\text{pH} = 2.4$ kam über $\frac{2}{3}$ der zugesetzten Eisenmenge im Ultrafiltrat vor.

Tabelle 1.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	pH	Mgr.-Äquiv. Fe gelöst (Mgr.-ekviv. Fe opløst)
1	3.70	2.4	3.290
2	4.01	.6	2.345
3	.22	3.4	0.4550
4	.32	.8	.01152
5	.42	4.9	.00180
6	.47	5.2	.00000
7	.52	6.1	.00000

Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wird also das Eisen schnell gefällt werden, je nachdem der pH von 2 und hinauf bis zu 3.8 steigt, von hier an und bis $\text{pH} = \text{ca. } 5$ werden nur Spuren von Eisen gelöst vorkommen, und für grössere pH-Werte gelang es nicht gelöstes Eisen nachzuweisen.

Wo der Boden einen pH-Wert > 5 besitzt, wird es deshalb für die Pflanzen sehr schwierig sein, Eisen als Ferriion absorbieren zu können. Die Vermutung liegt damit an der Hand, dass unter solchen Umständen die Pflanze ihr Eisen als komplex gebundenes Eisen, und dann wahrscheinlich als eine organische Fe-Verbindung, absorbiert.

Was die Fällung der Ferriionen als Ferrihydroxyd betrifft, gilt es ja hier wie für die meisten Metallhydroxyde, dass diese im allgemeinen als basische Salze gefällt werden, wenn Alkalihydroxyde zugesetzt werden, gleichzeitig damit, dass auch Alkali adsorbiert wird. Britton (1925, part IV), nimmt an, dass der pH-Wert, bei dem die Fällung stattfindet, nicht viel von dem pH-Wert differiert, bei dem das typische Hydroxyd gefällt wird. Unterdessen ist es wahrscheinlich beinahe unmöglich, ganz reine Ferrihydroxyde gefällt zu erhalten, indem diese augenblicklich grössere oder kleinere Spuren von fremden Ionen binden, die in der Auflösung zu finden sein müssten, (siehe z. B. Michaelis 1922, S. 210).

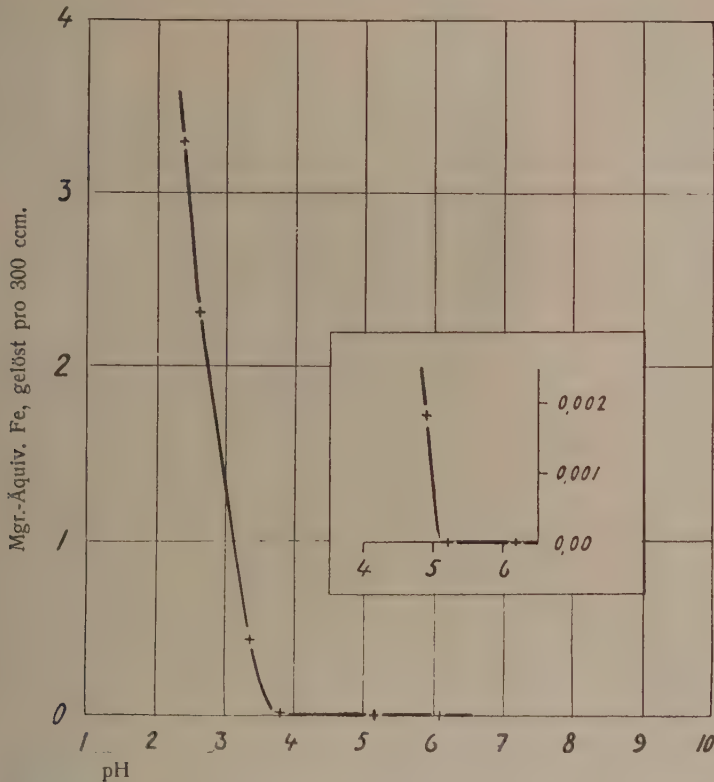


Fig. 1. Die Löslichkeit von Fe bei verschiedenem pH, wenn keine PO_4 vorhanden ist (Serie 1).
(Opløseligheten av Fe ved vekslende pH, når PO_4 ikke er tilstede, serie 1).

Die Löslichkeit des Ferriphosphats.

Für die Bildung der verschiedenen Phosphate hat der Dissoziationszustand der Phosphorsäure entschiedene Bedeutung. Das Verhältnis zwischen den Mengen der vorhandenen Anionen $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' und PO_4''' ist durch die respektiven Dissoziationskonstanten und den Inhalt der Auflösung von H-Ionen, d. h. ihren pH-Wert, bestimmt. Ausserdem ist die Salzausscheidung durch das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes abhängig.

Weil das dreiwertige Phosphatanion, PO_4''' , das Anion der äusserst schwachen Säure HPO_4'' mit einer Dissoziationskonstante $= 2.7 \cdot 10^{-12}$ (Britton 1927 a) ist, wird in sauren Auflösungen nur ein Ferri-Anhydrophosphat gefällt werden können, sofern das Löslichkeitsprodukt des Salzes übermässig klein, d. h. das Ferri-

anhydrophosphat sehr schwer löslich ist. Übersteigt indessen der pH-Wert eine gewisse Grösse, so wird die Konzentration der OH-Ionen so viel zugenommen haben, dass das Löslichkeitsprodukt von Ferrihydroxyd überschritten wird, wobei das Eisen von nun an als Hydroxyd gefällt wird. Umgekehrt wird dann ein Ferrianhydrophosphat, das mit einer wässrigen Auflösung in Berührung gebracht ist, deren pH-Wert die oben angedeutete Grösse überschreitet, je nachdem es sich löst, hydrolysiert werden, worauf das Eisen als Hydroxyd gefällt wird, während das Phosphation in Lösung verbleibt. Wird daher die gelöste Phosphorsäure nach und nach entfernt, entweder durch Bindung an andere vorhandene Kationen, z. B. an das Ca-Ion innerhalb eines gewissen Gebietes der pH-Skala, siehe näheres hiervon S. 49, oder durch Absorption von Mikroorganismen und Pflanzen oder auch durch Entfernung mit dem Sickerwasser, dann wird nach und nach alles Ferrianhydrophosphat in gefälltes Ferrihydroxyd und freie Phosphorsäure transformiert werden können.

Wenn Ferriphosphate gefällt werden, kommen sie vermutlich als „unlösliche“ Hydroxysalze sowohl in wässrigen Salzlösungen als in Böden passend saurer Reaktion vor. Mehrere Forscher haben nachgewiesen, dass es von einigen und bis zu ca. 100 Milligramm Phosphorsäure pro Liter Wasser freigemacht werden, wenn das gefällte Fe- (oder Al-) Anhydrophosphat hydrolysiert wird. Für die Verhältnisse im Boden ist es von Bedeutung, dass die Kohlensäure im allgemeinen auf diese Hydrolyse nicht direkt einwirken kann, indem sie kein gelöstes Fe oder Al als Karbonate bei den hier herrschenden pH-Werten zu binden vermag. Dagegen wird die Kohlensäure indirekt einen Einfluss ausüben können, z. B. dadurch, dass sie Ca-Karbonat in leichtlösliches Bikarbonat überführt, wonach die Ca-Ionen die Gelegenheit erhalten, die gelöste Phosphorsäure, innerhalb eines gewissen und für die Fällung des Ca-Phosphats charakteristischen Gebietes der pH-Skala, in unlösliches Phosphat zu überführen.

Dass das Ferriphosphat schon aus Auflösungen mehr sauer als pH = 5 gefällt wird, hat Britton (1927 a) nachgewiesen. Er führte elektrometrische Titrierungen verschiedener verdünnten Metallsalzlösungen mit einer Natrium-Anhydrophosphatlösung aus und beobachtete, bei welchen pH-Werten die verschiedenen Metallphosphate anfangen gefällt zu werden. Der pH-Wert, bei welchem die Phosphatfällung beginnt, ist eine Funktion von sowohl der Metallion- als der Phosphation-Konzentration in den benutzten Auflösungen. Sind die Auflösungen verdünnt, verbleiben indessen diese Konzentrationen verhältnismässig klein, wodurch es erreicht wird, einen einigermassen konstanten Wert für den pH festzustellen, bei welchem das

betreffende Phosphat anfängt gefällt zu werden (oder sich löst). Auch Miller (1928) weist nach, dass Eisen die Phosphorsäure aus wässriger Auflösung unterhalb $\text{pH} = 4.5$ fällt. Teakle (1928) zeigt, dass das Eisenphosphat unter sauren Bedingungen bei $\text{pH} = 3$ am wenigsten löslich ist. Bei grösseren pH-Werten wird das Ferriphosphat mehr und mehr hydrolysiert und es wird Ferrihydroxyd gebildet und gefällt, während das Phosphation freigemacht wird und sich löst. Auch Ungerer (1927) zitiert, dass ein Senken des pH-Wertes der Hydrolyse des Ferriphosphats entgegenwirkt, wobei die Löslichkeit der Phosphorsäure abnimmt. v. Wrangell und Koch (1926) geben gleichfalls an, dass, wenn Wasser auf Anhydrophosphate einwirkt, dann setzen Hydrolyseprozesse ein, und der Inhalt von gelöster Phosphorsäure steigt, wenn bei zunehmendem pH-Wert Fe- (oder Al-) Phosphat der Einwirkung ausgesetzt wird.

Es ist jetzt von Interesse zu untersuchen, nicht nur wie sich die Phosphorsäure in wässrigen Auflösungen bei wechselndem pH verhält, wenn eine äquivalente Menge Eisen für die Bildung von Anhydrophosphat vorhanden ist, sondern auch festzustellen, wie die Verhältnisse anliegen, wenn ein Überschuss von Eisen vorhanden ist. Sowohl für die Fällung der Phosphorsäure aus wässrigen Auflösungen, wie für die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden ist es von Wichtigkeit dies Verhältnis zu untersuchen. Folgende drei Versuchsserien wurden daher ausgeführt: Serie 2, 3 a und 3 b.

Serie 2.

Hier wurden äquivalente Mengen von Fe und PO_4 benutzt. Die Versuchsserie umfasste 18 Flaschen, von denen jede enthielt:

	a	ccm.	H_2O
+	5.66	„	0.9101 n FeCl_3 -Lösung
+	5.0	„	Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n mit Rücksicht auf PO_4
+	b	„	0.1008 n NaOH -Lösung
+	c	„	0.0992 n HCl -Lösung
<hr/>			
	= 300	ccm.	

Jede einzelne Flasche enthielt also 5.155 Mgr.-Äquivalenten von sowohl Fe als PO_4 , aber verschiedene und wechselnde Mengen von NaOH oder HCl . Wieviel geht aus Tabelle 2 hervor. Die verschiedenen Auflösungen wurden in die Flaschen in der Reihenfolge eingeführt, in der sie oben aufgeführt sind.

Es bildete sich gleich in allen Flaschen Nr. 1—17 reichlicher, in Nr. 18 aber nur schwacher Niederschlag. Nach 3 Tagen — in denen der Flascheninhalt jeden Tag häufig geschüttelt wurde — war der Niederschlag in Nr. 18 scheinbar wieder verschwunden, und in Nr. 17 schien der Niederschlag in Menge etwas abgenommen zu haben.

Tabelle 2.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH	Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst)	
	NaOH	HCl		PO ₄	Fe
1	4.23		8.4	2.450	0.00258
2	3.83		.1	1.804	.01030
3	.43		7.7	.345	.00258
4	.02		.25	0.985	.0051
5	2.62		6.65	.793	0
6	.32		5.7	.676	0
7	.22		.4	.603	0
8	.02		4.6	.408	0
9	1.915		3.6	.336	0
10	.615		.0	.246	0.0025
11	.21		2.7	.204	.0171
12	0.505		.4	.162	.0305
13	.00	0.00	.2	.127	.077
14		.795	1.95	.284	
15		3.17	.75	.544	
16		5.95	.55	1.200	
17		9.92	.4	2.722	
18		14.88	.3	5.067	

Der pH-Wert der Mischungen wurde bestimmt, und der gelöste Inhalt von PO₄ und Fe wurde in den Ultrafiltraten (die alle mit Ausnahme von Nr. 18, das einen schwach gelblichen Ton hatte, farblos waren) festgestellt. Das Resultat dieser Analysen wird in Tabelle 2 gefunden und ist unten in Figur 2 graphisch dargestellt.

Aus der Figur geht hervor, dass sobald der pH-Wert der Auflösung grösser als 1.3 wird, fängt es an Ferriphosphat gefällt zu werden, und die Menge von gefällter Phosphorsäure nimmt sehr schnell zu, um bei pH = 2.2 das Maximum zu erreichen. Von den 5.155 Mgr.-Äquivalenten gibt es dann nur 0.127 Mgr.-Äquiv. in der Auflösung zurück. Von dem Eisen ist nicht völlig so viel (oder 0.077 Mgr.-

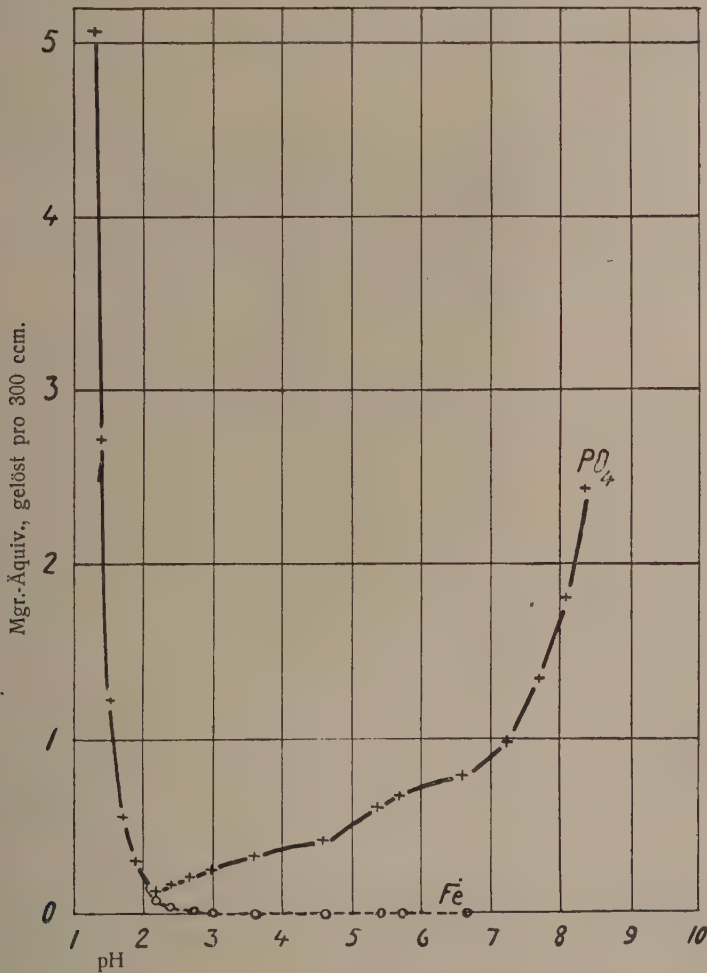


Fig. 2. Die Löslichkeit von PO_4 und Fe bei verschiedenem pH, wenn äquivalente Mengen von PO_4 und Fe vorhanden sind (Serie 2).

(Opløseligheten av PO_4 og Fe ved vekslende pH, når der er tilstede ekvivalente mengder av PO_4 og Fe, serie 2).

Äquiv.) in der Auflösung zurück, und schon bei einem so niedrigen pH-Wert wie 2.2 scheint somit bei diesen Verhältnissen die Hydrolyse des Ferriphosphates zu beginnen. Bei zunehmendem pH-Wert geht mehr und mehr von der Phosphorsäure in Lösung: Die Hydroxylionen der Auflösung verdrängen die Phosphationen in dem Ferriphosphatniederschlag und überführen diesen nach und nach in

Ferrihydroxyd, und das freigemachte Phosphation löst sich, gleichzeitig damit dass der Inhalt der Auflösung von Ferriionen schnell abnimmt und bei $\text{pH} = 3.6$ Null wird. Von $\text{pH} = 7.25$ und bis zu 8.4 wurde im Ultrafiltrate aufs neue Spuren von Eisen nachgewiesen (siehe Tabelle 2).

Das Ferriphosphat ist also bei $\text{pH} = 2.2$ am schwersten löslich. Bei grösseren pH -Werten wird das Ferriphosphat hydrolysiert und zwischen $\text{pH} = 2.2$ und 7 löst sich die Phosphorsäure in zunehmender Menge und ziemlich proportional mit dem steigenden pH -Wert. Von $\text{pH} = 7$ an nimmt die Phosphorsäuremenge mit steigendem pH -Wert noch stärker als früher zu (siehe Fig. 2).

Serie 3 a.

Es ist ein mässiger Überschuss von Ferriionen vorhanden.

Wie die Löslichkeit der Phosphorsäure mit dem pH -Wert wechselt, wenn ein mässiger Überschuss von Ferriionen vorhanden ist, wurde m. H. der folgenden Versuchsserie, die 13 Flaschen umfasste, untersucht. Jede der Flaschen enthielt:

	a	ccm.	H_2O
+	15.0	"	0.9101 n FeCl_3 -Lösung
+	b	"	0.1028 n NaOH -Lösung
+	c	"	0.0992 n HCl -Lösung
+	5.0	"	Na_2HPO_4 -Lösung, 1 031 n m. R. a. PO_4
=	300	ccm.	

Jede Flasche enthielt also 13.65 Mgr.-Äquiv. Fe und 5.155 Mgr.-Äquiv. PO_4 , aber wechselnde Mengen von entweder NaOH oder HCl . Der Inhalt von zugesetzter Base oder Säure wird aus Tabelle 3 a hervorgehen.

Die verschiedenen Komponente wurden in der Reihenfolge, wie oben angegeben, zugesetzt.

Nach dem Mischen stand die Serie 4 Tage und wurde häufig geschüttelt. Danach wurde die Serie analysiert und mit den Resultaten, die in Tabelle 3 a aufgeführt und in Fig. 3 a graphisch angegeben sind.

Es geht aus der Analyse hervor, dass die (als Ferrichlorid) zugesetzte grosse Menge von Chlorionen auf die Fällung der Phosphorsäure als Ferriphosphat eingewirkt hat. Während in der vorangehenden Serie (Tabelle 2) bei $\text{pH} = 2-3$ (siehe Fig. 2) maximale Fällung der Phosphorsäure nachgewiesen wurde, ist in dieser Serie (Tabelle 3 a) die maximale Fällung bei $\text{pH} = 3-4$ (siehe Fig. 3 a). Unterhalb $\text{pH} = \text{ca. } 2.5$ ist dann in der Serie 3 a (Fig. 3 a) bei einem gegebenen pH -Wert eine grössere Menge der Phosphorsäure im Ultrafiltrate vorhanden, als in

Tabelle 3 a.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH	Mgr.-Äquiv. PO ₄ gelöst (Mgr.-ekviv. PO ₄ oplöst)	Fe gelöst (quall.) (Fe oplöst, kvall.)
	NaOH	HCl			
1	12.85		8.15	2.187	0
2	.34		7.6	1.600	××
3	11.83		.15	.077	×—××
4	.30		6.5	0.680	0
5	.00		.2	.481	0
6	10.80		5.0	.217	0
7	.28		3.9	.0048	(×)
8	9.77		2.9	.0024	×
9	8.74		.5	.162	××××
10	7.20		.3	.526	××××
11	2.57		1.9	1.517	
12		1.985	.8	3.15	
13		7.94	.5	5.07	

der Serie 2 (Fig. 2), trotzdem dass die erstgenannte Serie fast dreimal so viel zugesetztes Ferrichlorid als die Serie 2 enthält. Bei pH = ca. 2.5 ist dieselbe Menge Phosphorsäure oder 0.16 Mgr.-Äquiv. in Lösung in beiden Serien, aber zunehmender pH-Wert bewirkt von nun an eine fortgesetzte, schnelle Fällung dieser Menge in der Serie 3 a, und schon bei pH = 2.9 sind hier nur 0.0024 Mgr.-Äquiv. Phosphorsäure in Lösung zurück.

Tabelle 3 a und Fig. 3 a zeigen daher, dass, wenn ein mässiger Überschuss von Eisen vorhanden ist, dann ist die Fällung der Phosphorsäure fast vollständig zwischen pH = 2.9 und 3.9. Es geht aber auch hervor, dass, wenn der pH-Wert über 4 zunimmt, dann beginnen merkbare und steigende Mengen von Phosphorsäure sich zu lösen, trotz des mässigen Überschusses von Eisen, der hier vorhanden ist. Ungefähr all das Eisen, das nicht als Phosphat gefällt ist, wird oberhalb pH = ca. 4 als Ferrihydroxyd aus der Auflösung gefällt sein (siehe Tabelle 3 a, vergl. auch mit Fig. 1). Der basische Charakter des Ferrihydroxyds ist also so schwach, dass er nicht die hydrolysierende Einwirkung des Wassers auf das Ferriphosphat verhindern kann, selbst wenn ein mässiger Überschuss von Ferrihydroxyd vorhanden ist: Mit zunehmendem pH-Wert von 4 an und weiter hinauf lösen sich dann steigende Mengen von Phosphorsäure (siehe Fig. 3 a).

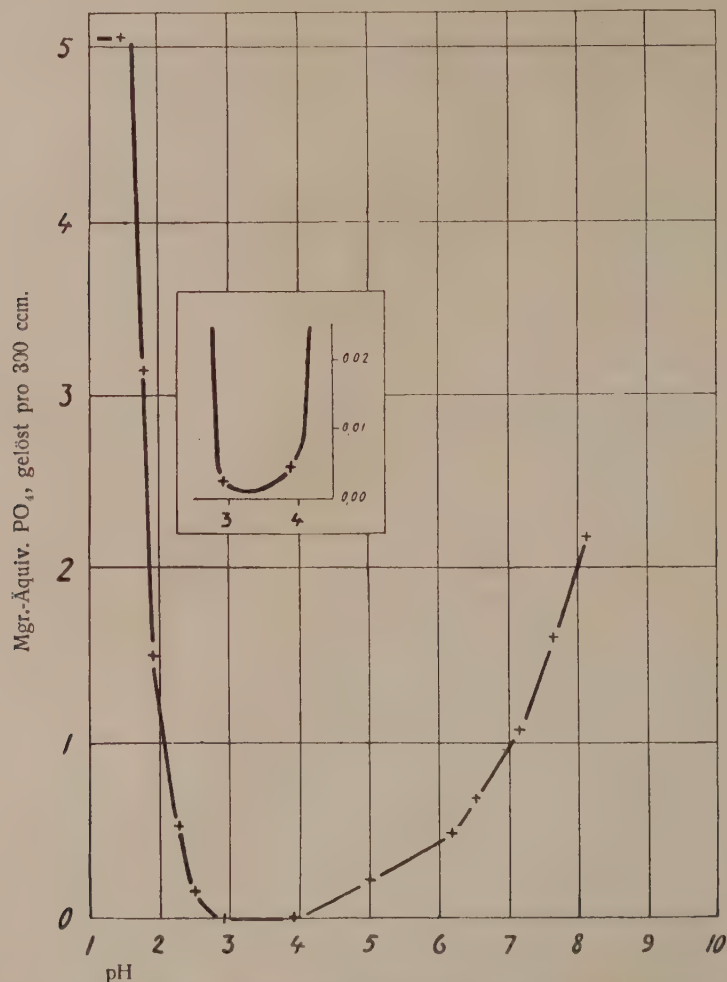


Fig. 3 a. Die Löslichkeit von PO₄ bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von Fe vorhanden ist (Serie 3 a).

(Opløseligheten av PO₄ ved vekslende pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av Fe, serie 3 a).

Was die Fällung der Ferriionen betrifft, wurde in Serie 3 a nur eine qualitative Reaktion auf Fe im Ultrafiltrat ausgeführt (m. H. der Rhodaneisen-Reaktion). Tabelle 3 a zeigt, dass von pH = 3 bis 4 nur Spuren von Eisen in der Auflösung zurück waren, während von pH = 5 bis 6.5 nicht die kleinste Spur nachgewiesen werden konnte. Dagegen wurden in den Ultrafiltraten Nr. 3 und 2, d. h. bei pH = 7.15 und 7.6, Spuren von Eisen nachgewiesen. Derartige Verhältnisse

wurden auch in Serie 2 angetroffen (siehe Tabelle 2). Dies steht mit dem Nachweisen in Verbindung (siehe oben), dass in diesem pH-Gebiet ein Teil von dem gebildeten Niederschläge so feindispers war, dass es sich nicht an den Boden setzte, sondern der Auflösung ein schwach getrübtcs Aussehen gab. Die Versuchsbedingungen sind deshalb solche gewesen, dass sich in diesen pH-Gebieten eine gewisse Fraktion von Ferri-hydroxyd (oder -hydroxysalz) bildete, das so feindispers war, dass Kolloidpartikeln durch das benutzte Ultrafilter passieren konnten.

Tabelle 3 b.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	pH	Mgr.-Äquiv. PO ₄ gelöst (Mgr.-ekviv. PO ₄ opløst)
1	12.60	3.8	0.00042
2	.94	4.8	0.0000
3	13.18	5.6	0.0000
4	.40	6.7	0.000-Spur
5	.50	7.5	0.00076
6	.62	8.3	0.00456
7	.73	8.7	0.0165
8	.85	9.0	0.0456
9	.98	9.2	0.0846

Serie 3 b.

Es ist ein grosser Überschuss von Fe vorhanden.

In Serie 3 a wurde ein mässiger Überschuss von Fe benutzt, das Verhältnis Mgr.-Äquiv. Fe : Mgr.-Äquiv. PO₄ = ca. 3 : 1, und schon gleich oberhalb pH = 4 fing dann Phosphorsäure an sich zu lösen. Nun fällt man, wie bekannt, die Phosphorsäure quantitativ aus wässerigen Auflösungen m. H. eines grossen Überschusses von Ferrihydroxyd (als Ferrichlorid zugesetzt) in schwach ammoniakalischer Auflösung. Wird dann ein genügend grosser Überschuss von Eisen benutzt, dann wird die Phosphorsäure darin verhindert werden, sich bei allen pH-Werten zwischen schwach saurer und neutraler Reaktion zu lösen. Dass dies in sehr ausgeprägtem Grade der Fall ist, wird aus Serie 3 b hervorgehen.

Die Serie umfasste 9 Flaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

a ccm. H ₂ O			
+	15.0 "	0.9101 n	FeCl ₃ -Lösung
+	1.0 "		Na ₂ HPO ₄ -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO ₄
+	b "	0.1144 n	NaOH-Lösung
= 300 ccm.			

Die verschiedenen Komponente wurden in der Reihenfolge wie hier genannt zugesetzt. Jede Flasche enthielt also 13.65 Mgr.-Äquiv. Fe und 1.031 Mgr.-Äquiv. PO₄, aber wechselnde Mengen von NaOH (siehe Tabelle 3 b). Hier war also das Verhältnis Eisen : Phosphorsäure = ca. 14:1. Nach dem Mischen stand die Serie 14 Tage, ehe sie analysiert wurde. Das Analysenresultat ist in Tabelle 3 b aufgeführt und in Figur 3 b graphisch dargestellt.

Es geht aus den Analysen hervor, dass, wenn ein bedeutender Überschuss

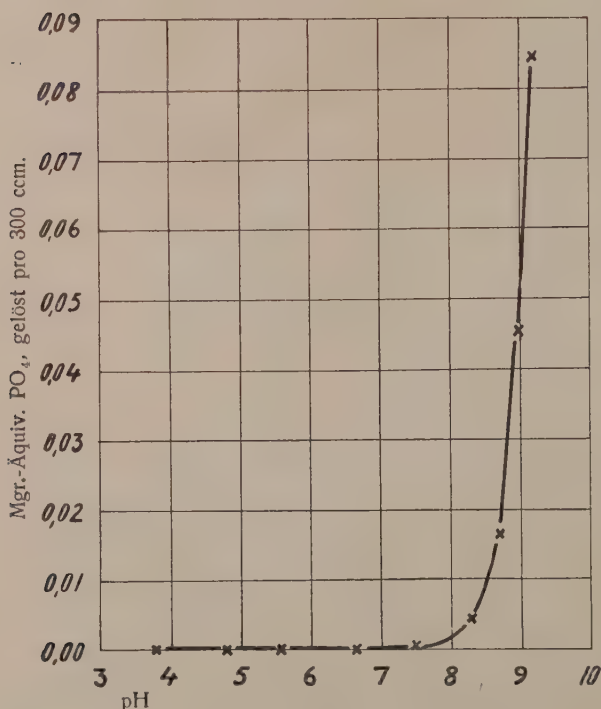


Fig. 3b. Die Löslichkeit von PO₄ bei verschiedenem pH, wenn ein grosser Überschuss von Fe vorhanden ist (Serie 3b).

(Opløseligheten av PO₄ ved vekslende pH, når der er tilstede et stort overskudd av Fe, serie 3b).

von Eisen vorhanden ist, dann wird die Phosphorsäure in dem ganzen untersuchten pH-Gebiet 3.8—7.5 ausserordentlich stark gebunden. Erst wenn der pH-Wert über 8 kommt, fängt Phosphorsäure an, sich in relativ grösseren Mengen zu lösen.

Man sieht somit (vergl. die Figuren 2, 3 a und 3 b), dass je nach der Menge des vorhandenen Eisenhydroxyds wird die Phosphorsäure in dem pH-Gebiet 3—8 mehr oder weniger umfassend gebunden werden können. Und je grösser der Überschuss von Eisen ist, desto mehr umfassend findet mit zunehmendem pH-Wert die Bindung der Phosphorsäure statt.

Die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds.

Über die Löslichkeit des Al-Hydroxyds sind in den späteren Jahren eine Reihe Untersuchungen ausgeführt worden. Burghes (1923) wies eine gewisse Verbindung zwischen pH und „aktivem“ Al in sauren Bodenlösungen nach: Saure Böden mit $\text{pH} = 4\text{--}5$ hatten im Durchschnitt 388 p.p.m. (parts pro million) von „aktivem“ Al, während die mit $\text{pH} = 5\text{--}5.8$ nur 26 p.p.m. (im Durchschnitt) hatten. Miller (1923) fand, dass das Aluminiumhydroxyd in wässrigen Auflösungen bei $C_H = 10^{-6.7}\text{--}10^{-7}$ am meisten unlöslich ist. Britton (1925, part II) titrierte mit Natronlauge eine Aluminiumsulfat-Lösung und beobachtete beginnende Niederschlagsbildung, als der pH den Wert 4.14 erreichte. Joffe und Mc. Lean (1928 a-c) fanden, dass die verschiedenen Anionen einen wechselnden Einfluss auf die Aggregation und die Fällung von Al-Hydroxyd ausüben: Die Sulfationen bewirken schon bei $\text{pH} = 4.7\text{--}4.8$, die Chlorionen bei $\text{pH} = 5.4$ und die Nitrationen erst bei $\text{pH} = 5.8\text{--}6.0$, dass all gelöstes Al in Al-Hydroxydgel überführt wird. Auf Bodenarten ausgeführte Dialyseexperimente zeigten, dass sehr wenig von Al in molekularer Dispersion existierte, selbst bei einem Boden so sauer wie $\text{pH} = 4.8$, besonders galt dies, wenn SO_4^- - oder PO_4^- -Ionen vorhanden waren. Magistad (1925) zeigte, dass die Löslichkeit von Al in wässrigen Bodenschlämmungen von verschiedenem pH ungefähr dieselbe ist, wie die Löslichkeit Al's in Wasser von derselben Reaktion. Bei $\text{pH} = 5$ sind 1—2 p.p.m. (Mgr. pro Liter) von Al_2O_3 gelöst. Von $\text{pH} = 5$ bis 7 nimmt die Löslichkeit bis zu ungefähr nichts ab. Wenn der $\text{pH} < 5$ wird, nimmt die Löslichkeit bis zu $\text{pH} = 4.5$ nur verhältnismässig schnell zu, um von nun an mit fortgesetzt sinkendem pH sehr schnell zuzunehmen. Line (1926) weist bei $\text{pH} = \text{ca. } 3.5$ beginnende Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ nach, wenn zu einer Al-Sulfatlösung steigende Mengen von Alkali zugesetzt werden. Seine Titrierungskurve zeigt, dass das Puffervermögen des Al-Sulfats bei $\text{pH} = 4.2\text{--}4.5$ aufgehört hat, und von ca. 4.2 und weiter hinauf in der pH-Skala bis zu ca. 8.5 wird ungefähr alles Al als Hydroxyd gefällt sein.

Bei meinen eigenen Untersuchungen über die Löslichkeit des Al-Hydroxyds bei verschiedenem pH wurden folgende Versuche gemacht:

Serie 4 a—c.

Es wurde in jede Flasche der Serie 4 a eingeführt:

a	ccm. H_2O
+ 10.0	„ 0.8650 n AlCl_3 -Lösung
+ b	„ 0.1064 n NaOH-Lösung
=	300 ccm.

Tabelle 4 a.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr. Äquiv.- NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	Augenblicklich (Straks)	
		Niederschlag (Bunnfall)	pH
1	0.64	0 — (X)	4.15
2	0.74 ₅	(X) — X	.18
3	1.06	X	.22
4	2.13	X X X	.25
5	4.25	X X X	.37
6	6.38	X X X	.55
7	7.45	X X X	.82

Tabelle 4 b.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	Nach 5 Tagen (Efter 5 dager)		
		Nieder- schlag (Bunnfall)	pH	Mgr.-Äquiv. Al gelöst (Mgr.-ekviv. Al opløst)
3	1.06	0	4.08	8.65
4	2.13	0	.10	8.65
5	4.25	0	.21	8.65
6	6.38	0	.50	8.65
7	7.45	X	.78	4.66
8	.65	X X	.91	2.49
9	.87	X X X	5.18	0.346
10	.92	X X X	.29	.246
11	.98	X X X	.42	.192
12	8.03	X X X	.60	.0865
13	.08	X X X	.77	0.00 — Spur
14	.18	X X X	6.12	≅ 0.08
15	.30	X X X	.45	0.00 — Spur
16	.40	X X X	.89	0.00 — Spur
17	.51	X X X	7.30	0.00 — Spur

mit den Resultaten in Tabelle 4 a verglichen werden.

Die Flaschen der Serie 4 b enthielten eine entsprechende Mischung, wie

also in allem 300 ccm. in der Reihenfolge, wie oben genannt. Jede einzelne Flasche enthielt daher 8.65 Mgr.-Äquiv. Al, aber wechselnde Mengen von NaOH, wie Tabelle 4 a zeigt. Die Verhältnisse, die augenblicklich nach dem Mischen und dem Umschütteln beobachtet wurden, gehen aus Tabelle 4 a hervor. Beginnende Niederschlagbildung wurde in Nr. 1 mit pH = 4.15 beobachtet. Die Niederschlagsmenge nahm in Nr. 4 — mit pH = 4.25 sofort nach dem Mischen — bedeutend zu, um in Nr. 5—7 mehr und mehr reichlich zu werden. Indessen zeigte es sich, dass, wenn die Flaschen eine Zeit standen und hierunter gut geschüttelt wurden, dann begann der gebildete Niederschlag wieder gelöst zu werden, gleichzeitig damit, dass der pH-Wert etwas abnahm, d. h. die Mischung wurde mehr sauer. Dies wird aus den Resultaten, die in Serie 4 b hervorkamen und in Tabelle 4 b angegeben sind, deutlich sichtbar wenn diese

die die oben für Serie 4 a angegeben ist, d. h. die 300 ccm. enthielten 8.65 Mgr.-Äquiv. Al als Al-Chlorid zugesetzt, aber wechselnde Mengen von NaOH. Nach dem Mischen stand unterdessen diese Serie 5 Tage. Dann hatte sich Gleichgewicht eingestellt. Serie 4 b umfasste in allem 15 Flaschen, von welchen Nr. 3—7 einen Inhalt hatten, genau denselben wie den in den entsprechend nummerierten Flaschen der Serie 4 a (siehe die Tabelle). Nach 5 Tagen war der Niederschlag, der sich in den Flaschen 1—7 augenblicklich gebildet hatte (siehe Tabelle 4 a), wieder gelöst (siehe Nr. 3—7 in Tabelle 4 b), gleichzeitig damit dass der pH-Wert überall etwas abgenommen hatte.

Die Ursache hierzu muss in dem Verhältnisse gesucht werden, dass der Zusatz von Alkali zu der wässerigen $AlCl_3$ -Lösung die Fällung basischer Salze (Hydroxysalze) und die Adsorption von Alkali bewirkt (Annual Reports, Chem. Soc. XXIV, 201, 1927), gleichzeitig damit, dass die Chlorionen auf den Dispersitätsgrad des gefällten Hydrogels einwirken und dies peptisieren (siehe z. B. Joffe und Mc. Lean, 1928 a). Die Chloride haben, wie bekannt, eine charakteristische Tendenz dazu, die Bildung kolloidaler „Auflösungen“ zu befördern. In chloridhaltigen Auflösungen fängt daher im allgemeinen der Niederschlag des Al-Hydroxyds (oder des -Hydroxychlorids) erst an stabil zu werden, wenn der pH-Wert über 4.5 erreicht.

Wie die Fällung mit steigendem pH-Wert verläuft, wird aus Tabelle 4 b und Figur 4 hervorgehen (die Werte der Tabelle 4 b sind in Figur 4 mit einem Ring angegeben). Je nachdem der pH von 4.5 (Nr. 6) gegen 5.18 (Nr. 9) steigt, geschieht eine sehr schnelle Fällung, indem wenn der Reaktionswert 5.18 erreicht wird, nur 0.346 Mgr.-Äquiv. von den zugesetzten 8.65 Mgr.-Äquiv. Al in Lösung zurück sind. Von nun an findet mit weiter steigendem pH — aber weniger schnell — eine fortgesetzte Fällung bis zu dem Werte 5.77 statt, und sozusagen alles Al scheint bei den pH-Werten zwischen 5.77 und 7.30 gefällt zu sein (Nr. 13—17 in Tabelle 4 b).

Um das pH-Gebiet genauer zu bestimmen, wo Al unter den obengenannten Bedingungen ein Minimum von Löslichkeit hat, wurde die Serie 4 b mit den Resultaten einer neuen Versuchsserie, Serie 4 c, suppliert, die nach dem Mischen 8 Tage stand. In dieser Serie wurde auch $AlCl_3$ und wechselnde Mengen von NaOH benutzt, hier wurde aber nur die Hälfte, d. h. 4.325 Mgr.-Äquiv. Al pro Flasche, zugesetzt. Wie aus den Versuchen hervorgeht, übte diese Veränderung der Konzentration von zugesetztem $AlCl_3$ keine merkbare Beeinflussung auf die Löslichkeit des Al's im Verhältnis zu dem pH-Wert aus, so wie oben in Serie 4 b nachgewiesen wurde. Dies wird aus den Resultaten in Tabelle 4 c und sehr

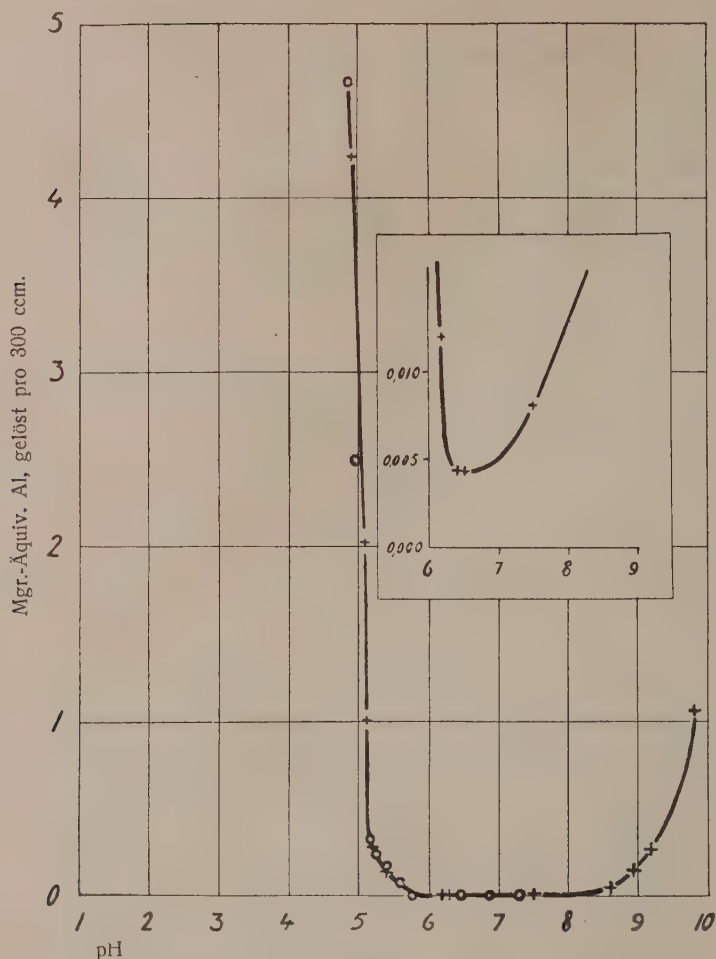


Fig. 4. Die Löslichkeit von Al bei verschiedenem pH, wenn Cl aber keine PO_4 vorhanden ist (Serie 4 b—c).

(Opløseligheten av Al ved vekslende pH, når Cl, men ikke PO_4 er tilstede, serie 4 b—c).

deutlich aus der graphischen Darstellung in Figur 4 hervorgehen, wo die Werte von der Tabelle 4 c mit einem Kreuz angegeben sind.

Tabelle und Figur zeigen, dass innerhalb des Gebietes $\text{pH} = 5.7-7.5$ sozusagen alles Al gefällt ist. Das Al hat bei $\text{pH} = 6.4-6.5$ Minimum von Löslichkeit, und hier kommt weniger als 0.12 Mgr. pro L. (= p. p. m.) von Al gelöst vor.

Je nachdem der pH-Wert von 7.5 und weiter aufwärts steigt, fängt Al wieder an sich zu lösen, und jetzt als Aluminat-Ion. Etwas mehr merkbare Mengen

Tabelle 4 c.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesezt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	Nach 8 Tagen (Efter 8 dager)			
		Nieder- schlag (Bunnfall)	pH	Mgr.-Äquiv. Al gelöst (Mgr.-ekviv. Al opløst)	Mgr. Al pro Liter gelöst (Mgr. Al pr. Liter opløst)
1	3.08 ₅	0	4.9	4.25	127.5
2	.70	0—×	5.1	2.01 ₅	60.4
3	.83	×—××	.1 ₅	1.023	30.6
4	.88	××	.2	0.281	8.4
5	.96	×—××	.4	.130	3.9
6	4.06	××	6.2	.0121	0.36
7	.11	××	.4	0—0.004	0—0.12
8	.22	×××	.5	0—0.004	0—0.12
9	.32	×××	7.5	0.0081	0.24
10	.42	×××	8.6	.0216	0.64
11	.52	×××	.9	.152	4.55
12	.62 ₅	×××	9.2	.260	7.8
13	.83	×××	.8	1.082	32.4

werden erst gelöst, indem der pH über 8.5 erreicht, um dann rasch zuzunehmen, wenn der pH bis 9 und weiter steigt.

Dass die vorhandenen Chlorionen eine bedeutende Beeinflussung auf die Löslichkeit des Al's in dem pH-Gebiete unterhalb 6 ausüben, wird aus der folgenden Versuchsserie, Serie 5, hervorgehen, wo statt einer Lösung von $AlCl_3$ eine Lösung von Al-Sulfat benutzt wurde.

Serie 5.

Die Serie umfasste 12 Flaschen, von denen jede enthielt:

$$\begin{aligned}
 & a \text{ ccm. } H_2O \\
 & + 10.0 \text{ „ } 0.493 \text{ n } Al_2(SO_4)_3\text{-Lösung} \\
 & + b \text{ „ } 0.1064 \text{ n NaOH-Lösung} \\
 & = 300 \text{ ccm.}
 \end{aligned}$$

d. h. es waren 4.93 Mgr.-Äquiv. Al pro 300 ccm. Mischung. Der Inhalt der Flaschen von zugeseztem NaOH geht aus Tabelle 5 hervor. Es zeigte sich, dass der Niederschlag, der sich unmittelbar nach dem Mischen bildete, sowohl den

Tabelle 5.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	Niederschlag (Bunnfall)		pH	Mgr.-Äquiv. Al gelöst (Mgr.-ekviv. Al opløst)	Mgr. Al pro Liter gelöst (Mgr. Al opløst pr. Liter)
		Augen- blicklich (Straks)	Nach 1 Tage (Efter 1 ^{ste} dag)			
1	0.42 ₅	0	0	3.88	4.93	147.5
2	.74 ₅	×	×	.98	.67 ₅	140.3
3	1.06	×	×	4.00	3.700	110.8
4	2.13	×	×	.10	2.950	88.4
5	3.19	×	×	.22	1.183	35.4
6	.51	×	×	.32	0.691	20.7
7	.83	×	×	.48	.370	11.1
8	4.15	×	×	.87	.0246	0.74
9	.36	×	×	5.42	.0024	.08
10	.57	×	×	6.06	.0024	.08
11	.79	×	×	.92	.0024	.08
12	5.00	×	×	7.90	.0125	.38

ersten als den zweiten Tag nachher anscheinend ganz unverändert blieb. Nach 4 Tagen wurde analysiert mit dem Resultat, das in Tabelle 5 aufgeführt und in Figur 5 graphisch dargestellt ist.

Es geht aus Tabelle und Figur hervor, dass hier das Al anfängt gefällt zu werden, schon wenn der pH-Wert 3.9 überschreitet, und bei pH = 4.5 (Nr. 7) sind nur 0.37 Mgr.-Äquiv. in der Auflösung zurück, während ca. 4.6 Mgr.-Äquiv. gefällt sind. Bei pH = 4.9 ist sozusagen alles Al gefällt. Die Figur 5 zeigt, dass in dem pH-Gebiet 5.4—ca. 7.5 Al Minimum von Löslichkeit hat, indem hier nur 0.0024 Mgr.-Äquiv. (0.08 Mgr. Al pro L. entsprechend) in Lösung sind. Oberhalb pH = 7.5 fängt Al wieder an sich zu lösen (Nr. 12) und dann als Aluminat, indem die sauren Eigenschaften des Ampholyten Al-Hydroxyd jetzt anfangen sich geltend zu machen.

Werden die Löslichkeitskurven in den Figuren 4 und 5 mit einander verglichen, dann sieht man, dass das Vorhandensein von Chloriden (Fig. 4) eine parallele Verschiebung des linken Kurvenzweiges auf ziemlich genau eine pH-Einheit aufwärts in der pH-Skala bewirkt, m. a. W. wenn Chloride vorhanden sind, ist sozusagen alles Al erst gefällt, wenn der pH = ca. 6.2 ist, während schon bei pH = ca. 5.2 alles gefällt ist, wenn allein Sulfate vorhanden sind. Von pH = 6.2 an

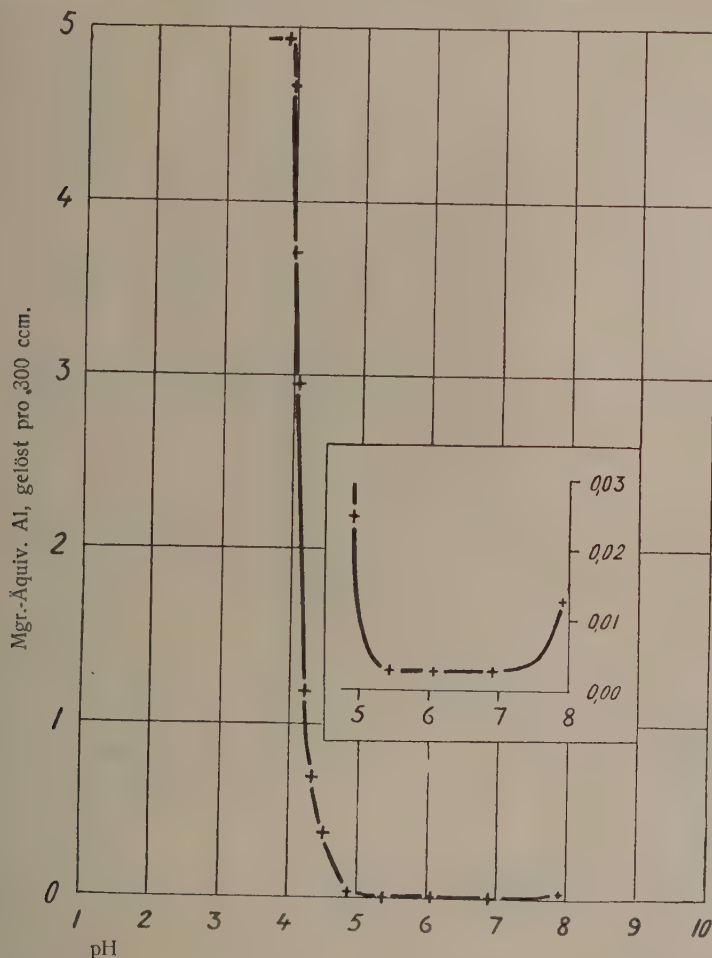


Fig. 5. Die Löslichkeit von Al bei verschiedenem pH, wenn SO_4 , aber keine PO_4 vorhanden ist (Serie 5).

(Opløseligheten av Al ved vekslende pH, når SO_4 , men ikke PO_4 er tilstede, serie 5).

und weiter aufwärts in der pH-Skala zeigen die beiden Löslichkeitskurven einen ganz übereinstimmenden Verlauf. Es ist m. a. W. nur in dem sauren Gebiet unterhalb $\text{pH} = \text{ca. } 6.2$, dass die Chlorionen sich dem gefällten Niederschlage von Al-Hydroxyd gegenüber merkbar geltend machen, d. h. sie üben allein auf die basischen Eigenschaften des Al-Hydroxyds Beeinflussung aus, und dann vermutlich unter Bildung von Oxychloriden, mehr leicht dispergierbar als das entsprechende Hydroxyd.

Die Löslichkeit des Aluminiumphosphats.

Für die Löslichkeit von Aluminiumphosphat bei verschiedenen pH-Werten kann man ähnliche Betrachtungen anstellen, wie die die bei der Erwähnung der Löslichkeit des Ferriphosphates angestellt wurden (siehe S. 17). Die Verhältnisse bei alkalischer Reaktion werden ausserdem von dem ampholyten Charakter des Al-Hydroxyds geprägt.

Magistad (1925) fand, dass bei $\text{pH} = 5.0$ wird Al vollständig als Phosphat gefällt, wenn Überschuss von Phosphationen zugesetzt wird. Britton (1927 a) titrierte eine Al-Salzlösung mit einer Natriumphosphat-Lösung und fand, dass Al-Phosphat aus Auflösungen mehr sauer als $\text{pH} = 5$ gefällt wurde. Mit Überschuss von Na-Phosphat wurde der Niederschlag sehr basisch, gleichzeitig damit, dass das durch Hydrolyse aus dem Niederschlage gebildete Al-Hydroxyd anfangs als Aluminat in die Na-phosphathaltigen Auflösung gelöst zu werden, wenn der pH den Wert 9–10 erreichte. Line (1926) weist ebenfalls durch elektrometrische Titrierung nach, dass die Fällung von Al als Phosphat in ziemlich saurer Auflösung stattfindet, und dass alles Al gefällt ist, ehe der pH den Wert 4.0 erreicht. Miller (1928) zeigt, dass Al von $\text{pH} \approx \text{ca. } 3$ an, wo die Fällung beginnt, und bis zu $\text{pH} = 4.5$, wo die Fällung des Al-Phosphats vollständig ist, Phosphationen bindet. Fortgesetzter Zusatz von Alkali bewirkt, dass der gebildete Niederschlag anfängt hydrolysiert zu werden, wenn der pH grösser als 4.5 wird, und Phosphorsäure löst sich dann. Wenn der pH grösser als 7.5 wird, fängt das durch die Hydrolyse gebildete Al-Hydroxyd an als Aluminat sich zu lösen. Oberhalb $\text{pH} \approx 8.5$ sind nur Spuren von ungelöstem Phosphat zurück. Auch Teakle (1928) findet, dass das Al-Phosphat unter schwach sauren Verhältnissen am wenigsten löslich ist.

Bei den unten referierten eigenen Versuchen wurden Untersuchungen über die Löslichkeit der Phosphorsäure bei verschiedener Reaktion ausgeführt, sowohl wenn äquivalente Mengen (Serie 6) als ein mässiger (Serie 8) und ein bedeutender Überschuss (Serie 9) von Al vorhanden waren.

Serie 6.

Es ist eine äquivalente Menge von Al vorhanden.

Die Serie umfasste 14 Flaschen, von denen jede eine Flüssigkeitsmischung folgender Zusammensetzung enthielt:

a ccm. H_2O
 + 5.44 „ 0.865 n AlCl_3 -Lösung
 + 4.56 „ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m.R.a. PO_4
 + b „ 0.1064 n NaOH -Lösung
 + c „ 0.1023 n HCl -Lösung
 = 300 ccm.

Jede Flasche enthielt also 4.70 Mgr.-Äquiv. von sowohl Al als PO_4 pro 300 ccm. Mischung, aber wechselnde Mengen von zugesetztem NaOH oder HCl , welches aus Tabelle 6 hervorgeht. Die verschiedenen Komponente wurden in der Reihenfolge wie oben angegeben zugesetzt, und die 4.7 Mgr.-Äquiv. Al und PO_4 erhielten deshalb die Gelegenheit dazu, als Ionen mit einander zu reagieren, ehe der pH-Wert durch Zusatz von NaOH oder HCl fixiert wurde. Es bildete sich ein bedeutender Niederschlag, indem die zwei Komponente, die Lösungen von AlCl_3 und Na_2HPO_4 , zu 300 ccm. wässriger Lösung gemischt wurden. Diese Mischung zeigte einen $\text{pH} = 2.95$.

Nach dem Mischen stand die Versuchsserie 4 Tage ehe sie analysiert wurde mit den Resultaten, die in Tabelle 6 aufgeführt und in Figur 6 graphisch ange-

Tabelle 6.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tillsatt)		Niederschlag augenblicklich = nach 1 Tage (Bunnfall straks = efter 1 dag)	pH	Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst)	
	NaOH	HCl			Al	PO_4
1		1.02	0	2.74	4.63 ₅	4.691
2		0.51	0—×	.88	.18	.175
3		.20	×	.92	3.17 ₅	3.272
4	0.21		×	3.02	2.12	2.035
5	.64		×	.10	1.29 ₅	1.525
6	1.06		×	.22	0.706	0.900
7	.28		×	.37	.423	.636
8	.49		×	.64	.141	.446
9	.60		×	.68	.103	.346
10	.70		×	.90	.047	.368
11	.81		×	4.60	≈ 0.004	.654
12	2.02		×	5.60	≈ 0.004	.871
13	.24		×	6.33	≈ 0.004	1.014
14	.66		×	7.27	≈ 0.004	1.327

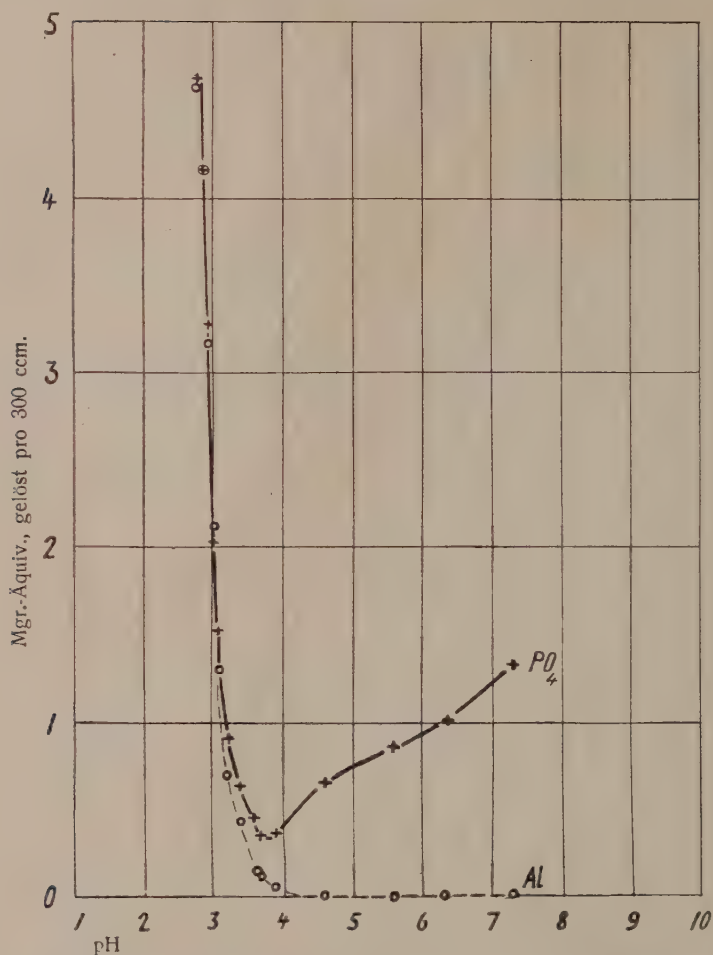


Fig. 6. Die Löslichkeit von PO_4 und Al bei verschiedenem pH, wenn äquivalente Mengen von PO_4 und Al vorhanden sind (Serie 6).

(Opløseligheten av PO_4 og Al ved vekslende pH, når der er tilstede ekvivalente mengder av PO_4 og Al, serie 6).

geben sind. Der Niederschlag, der sich gleich nach dem Mischen bildete, schien in allen Flaschen die ersten Tage unverändert zu bleiben. Bei $\text{pH} = 2.74$ (Nr. 1) erschien kein Niederschlag, bei $\text{pH} = 2.88$ (Nr. 2) wurden schwache Spuren bemerkt, und bei $\text{pH} = 2.92$ (Nr. 3) bildete sich entschieden mehr Niederschlag.

Mit fortgesetzt steigendem pH-Wert geschah eine sehr schnelle Fällung, und die Phosphorsäure zeigte schon bei $\text{pH} = 3.7-3.9$ ein ausgeprägtes

Minimum ihrer Löslichkeit. Fortgesetztes Steigen des pH's bewirkte, dass die Löslichkeit der Phosphorsäure wieder zunahm, und bis zu $\text{pH} = 7.3$ ungefähr proportional mit dem steigenden pH-Wert. Es geht somit hervor, dass das Al-Phosphat bei $\text{pH} = 3.7\text{--}3.9$ am meisten unlöslich ist, aber sowohl hier wie für höhere pH-Werte machen sich die Hydrolyse-Phenomene geltend und bewirken, dass bedeutendes der Phosphorsäure in Lösung bleibt, und in zunehmender Menge mit steigendem pH-Wert. So gibt es bei keinem pH-Wert keine kleinere Phosphorsäuremenge als 0.34 Mgr.-Äquiv. (Nr. 9) gelöst. Figur 6 (und Tabelle 6) zeigen, dass Al und PO_4 in ungefähr äquivalenten Mengen bei pH-Werten unterhalb 3.0 gefällt werden, aber von nun an nimmt mit steigendem pH die Menge von gelöstem Al schneller ab als die Menge von gelöster PO_4 , und schon bei $\text{pH} = \text{ca. } 4$ ist ungefähr alles Al gefällt. Zwischen $\text{pH} = 4.6\text{--}7.3$ sind nur schwache Spuren von Al (kleiner als 0.004 Mgr.-Äquiv. pro 300 ccm.) in Lösung. Selbst bei $\text{pH} = 3.7$, wo die Phosphorsäure ein deutliches Minimum der Löslichkeit hat, wird also die Hydrolyse des Aluminiumphosphats sich ganz stark geltend machen. Gleichzeitig sieht man, dass das Vorhandensein löslicher Phosphorsäure die Löslichkeit des Aluminiums herunderdrückt und bewirkt, dass oberhalb $\text{pH} = 4$ nur Spuren von Al gelöst vorkommen. (Vergl. die Verhältnisse in den Figuren 4—5). Oberhalb $\text{pH} = 7.3$ wurden keine Untersuchungen ausgeführt, aber für fortgesetzt steigende pH-Werte wird das gebildete Al-Hydroxyd jetzt die Gelegenheit erhalten, seine sauren Eigenschaften geltend zu machen, und das Al wird sich dann als Aluminat lösen können.

Bei den Versuchen der Serie 6 wurde das Al als Chlorid zugesetzt. Weil Chlorionen verschiedenen Niederschlägen gegenüber eine ausgeprägt dispergierende Fähigkeit besitzen, wodurch die Bildung kolloiddisperser Systeme gefördert wird, so wurde zum Vergleich auch eine Versuchsserie, Nr. 7, ausgeführt, wo Al als Sulfat zugesetzt wurde.

Serie 7.

Die Serie 7 hatte zwei Unterserien, I und II, von denen jede 10 Flaschen umfasste.

In der Unterserie I wurden die Flüssigkeitskomponente in dieser Reihenfolge gemischt:

	a	ccm. H_2O
+	10.0	„ 0.493 n $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung
+	4.78	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
+	b	„ 0.1001 n NaOH-Lösung
= 300		ccm.

d. h. hier erhielten Al und PO_4 die Gelegenheit dazu, in Ionenform mit einander zu reagieren, ehe der pH-Wert durch Zusatz von NaOH fixiert wurde.

In der Unterserie II wurden dagegen die Komponente in dieser Reihenfolge gemischt:

a	ccm. H_2O
+ 10.0	„ 0.493 n $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung
+ b	„ 0.1001 n NaOH-Lösung
+ 4.78	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
= 300	ccm.

d. h. hier wurde das Na-Hydrophosphat zuletzt zugesetzt und erhielt folglich, je nachdem das zugesetzte NaOH über eine gewisse Menge hin stieg, die Gelegenheit dazu mit immer kleineren Mengen von Al-Ionen zu reagieren, gleichzeitig damit, dass es mit einer entsprechend steigenden Menge von Al als gefälltes Al-Hydroxyd reagieren konnte.

In den zwei Serien enthielten Flaschen mit derselben Nummer genau entsprechende Mengen von jedem der zugesetzten Komponente. Allein die Reihenfolge, in der die Komponente gemischt wurden, war, wie oben gezeigt, in den zwei Serien verschieden. Von Phosphorsäure und Al enthielt jede Flasche äquivalente Mengen oder 4.93 Mgr.-Äquiv. Die Menge von NaOH, die jeder einzelnen

Tabelle 7.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	Serie II		Serie I	
		pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 opløst)	pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 opløst)
1	0.40	3.11	2.780	3.11	2.765
2	1.00	.26	1.801	.27	1.439
3	2.00	.88	0.967	4.01	0.564
4	.30	4.3	1.140	.75	.704
5	.50	.7	.356	5.9	.902
6	.70	5.8	.615	6.6	1.043
7	3.00	6.6	.866	7.1	.260
8	.00	.57	.850	.06	.253
9	.90	7.59	2.720	8.09	2.247
10	4.50	8.22	3.352	.74	.955

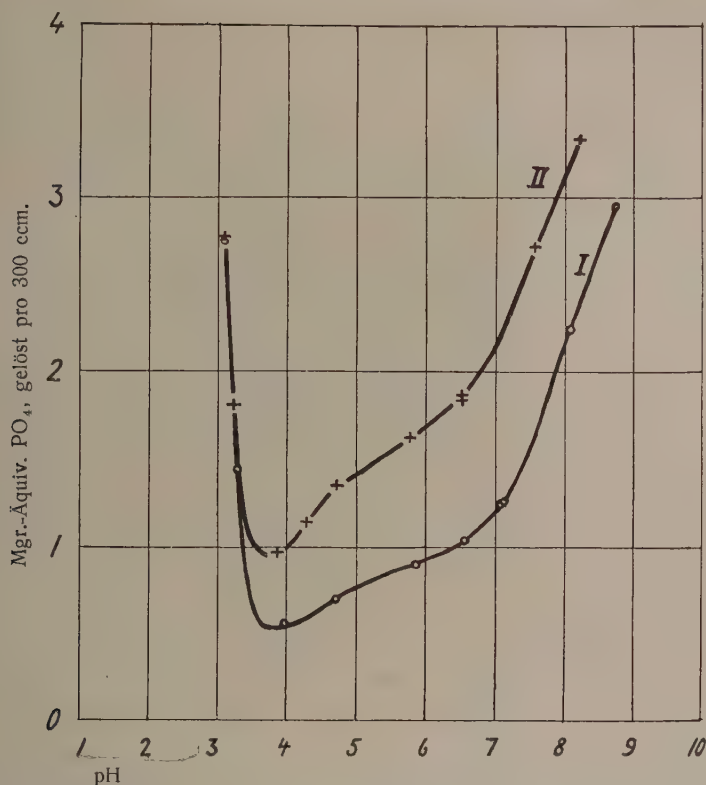


Fig. 7. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn äquivalente Mengen von PO_4 und Al vorhanden sind.

Kurve I: PO_4 und Al erhielten, ehe der pH-Wert fixiert wurde, die Gelegenheit dazu, in Ionenform mit einander zu reagieren (Serie 7, I).

Kurve II: PO_4 erhielt, je nachdem der pH stieg, die Gelegenheit dazu, mit einer steigenden Menge von Al als gefälltes Al-Hydroxyd zu reagieren (Serie 7, II).

(Opløseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede ekvivalente mengder av PO_4 og Al.

Kurve I: PO_4 og Al fikk anledning til å reagere med hverandre i ioneform, forinnsen pH blev fiksert serie 7, I.

Kurve II: PO_4 fikk, eftersom pH steg, anledning til å reagere med økende mengder av Al i form av utfelt Al-hydrokxyd, serie 7, II).

der Flaschen zugesetzt wurde, wird aus Tabelle 7 hervorgehen. Nach dem Mischen standen die Flaschen 4 Tage, wonach sie analysiert wurden mit dem Resultat, das in Tabelle 7 aufgeführt und in Figur 7 graphisch dargestellt ist. In der Figur entsprechen die Kurven I und II respektive den Unterserien I und II in der Tabelle.

Beim Vergleichen des Verlaufes der Kurve I in Figur 7 mit dem Verlaufe der PO_4 -Kurve in Figur 6 sieht man, dass diese Kurven innerhalb der verschie-

denen untersuchten pH-Gebiete einen ganz übereinstimmenden Verlauf zeigen. Die Phosphorsäure zeigt also bei $\text{pH} = \text{ca. } 3.8$ an beiden Stellen Minimum von Löslichkeit. Entweder Chlorionen vorhanden sind (Serie 6) oder nicht (Serie 7, I), findet also die Fällung der Phosphorsäure als Al-Phosphat innerhalb der verschiedenen pH-Gebiete in einer und derselben Weise statt, und die Menge der Phosphorsäure, die bei einem gegebenen pH in Lösung bleibt, ist in den beiden Fällen sozusagen dieselbe.

Dies war also unter solchen Versuchsbedingungen, dass PO_4 und Al die Gelegenheit erhielten, als Ionen mit einander zu reagieren, ehe der pH-Wert der Mischung durch Zusatz von NaOH fixiert wurde.

Man kann unterdessen erwarten, dass der Zustand in dem Al vorkommt — entweder als Ion oder als kolloidal dispergiertes oder gefälltes Hydroxyd — für das Reaktionsvermögen dessen der Phosphorsäure gegenüber von Bedeutung ist. Im Erdboden enthält das Bodenwasser im allgemeinen kein Al in Ionenform, dies kommt aber als Hydroxyd gefällt und in Gelform vor. Durch Mischen der Komponente, so wie für die Unterserie II angegeben, gelang es, je nachdem die zugesetzte NaOH-Menge zunahm, mehr und mehr Al als Hydroxyd gefällt zu haben wenn das Na-Hydrophosphat zugesetzt wurde. Betrachtet man die Tabelle 5 (die Fällung des Al-Hydroxyds, wenn NaOH dem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zugesetzt wird), wird man sich davon leicht überzeugen können, dass von dem Augenblick an, da Al-Hydroxyd beginnt gefällt zu werden und bis alles Al gefällt ist, wird die Menge von gelöstem Al — in Mgr.-Äquiv. angegeben — mit der Zunahme der zugesetzten NaOH- (d. h. OH' -) Menge — in Mgr.-Äquiv. angegeben — proportional abnehmen. Man wird daher leicht konstatieren können, dass in Serie 7 II das Al-Hydroxyd anfängt gefällt zu werden, wenn ca. 0.5 Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt sind (Nr. 1), und die Menge des gefällten $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird proportional mit der von nun an zugesetzten NaOH-Menge zunehmen, bis ca. 4.2 Mgr.-Äquiv. zugesetzt sind (Nr. 10), da alles Al als Hydroxyd gefällt vorkommt. Wenn daher das Na-Hydrophosphat den Flaschen Nr. 1—10 zugesetzt wird, wird dies allmählich mit zunehmenden Mengen von Al-Hydroxyd reagieren müssen, je nachdem die Flaschennummer steigen, um zuletzt in der Flasche Nr. 10 mit allem Al als Hydroxyd zu reagieren.

Tabelle 7 und Kurve II der Figur 7 zeigen, wie die Phosphorsäure unter diesen Bedingungen gefällt wird. Die Kurve II hat eine Form so wie Kurve I, und zeigt ebenfalls bei $\text{pH} = \text{ca. } 3.9$ für die gelöste Phosphorsäure ein ausgeprägtes Minimum. Unterdessen wird die Kurve II mehr und mehr von der

horisontalen Achse im Verhältnis zu Kurve I aufwärts verschoben, je nachdem der pH-Wert von ca. 3.4 bis 7—8 steigt, m. a. W. der Unterschied zwischen den Phosphorsäuremengen, die in den Serien II und I bei einem gegebenen pH gelöst zurück bleiben, nimmt mit steigendem pH zu: Es ist kein Unterschied bei $\text{pH} = \text{ca. } 3$, und der Unterschied ist für den einzelnen pH-Wert am grössten innerhalb des Gebietes 7—8, wo er, wie es scheint, sich ziemlich konstant hält. Je nachdem mehr und mehr Al als Hydroxyd gefällt vorkommt, werden daher relativ kleinere und kleinere Mengen der Phosphorsäure in unlösliches Al-Phosphat überführt. Es wird doch bedeutende Phosphorsäure gebunden, wenn auch alles Al als Hydroxyd gefällt vorkommt und die Reaktion neutral oder schwach alkalisch ist (Nr. 9 und 10).

Gefälltes und kolloidaldisperses Al-Hydroxyd hat also innerhalb des untersuchten pH-Gebietes ein ausgeprägtes Vermögen, mit zugeführter Phosphorsäure zu reagieren. Es geht aber aus den Versuchsergebnissen der Serie 7 hervor, dass, wenn Al-Hydroxydgel vorhanden ist, wird die gebundene Phosphorsäuremenge davon abhängig, wie viel von diesem Gel die Gelegenheit erhält mit der phosphathaltigen Flüssigkeit in Berührung zu kommen.

Dies ist ein Verhalten von grosser Bedeutung für die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden: je mehr dieser von „ungesättigtem“ und feindispersen Al-Hydroxyd enthält, desto grösser muss sein Bindungsvermögen zugeführter Phosphorsäure gegenüber sein. Und je mehr grobdispers derselbe Erdboden ist (z. B. durch Kalk-Zufuhr bewirkt) desto kleineres Bindungsvermögen wird er zeigen müssen. Es sollte daher geklärt werden, ehe das Superphosphat einem sauren Boden zugesetzt wird.

Wie die Phosphorsäure gebunden wird, wenn Überschuss von Al vorhanden ist, wird aus den folgenden Versuchsserien, Nr. 8 a—b und 9, hervorgehen.

Serie 8.

Es ist ein mässiger Überschuss von Al vorhanden.

Serie 8 a.

Diese Serie umfasste 15 Flaschen, von denen jede eine 300 ccm.'s Flüssigkeitsmischung folgender Zusammensetzung enthielt:

a	ccm.	H ₂ O
+	15	" 0.865 n AlCl ₃ -Lösung
+	5	" Na ₂ HPO ₄ -Lösung, 1.031 n m.R. a. PO ₄
+	b	" 0.1064 n NaOH-Lösung
= 300		ccm.

Jede Flasche enthielt also 12.975 Mgr.-Äquiv. Al und 5.155 Mgr.-Äquiv. PO₄, aber wechselnde Mengen von NaOH, was aus Tabelle 8 a hervorgeht. Da die Flüssigkeitskomponente in der Reihenfolge, die oben genannt ist, zugesetzt wurden, erhielt das zugeführte Na-Hydrophosphat die Gelegenheit mit einem Überschuss von Al in Ionenform zu reagieren, ehe der pH-Wert durch Zusatz von NaOH fixiert wurde.

Nach dem Mischen stand die Serie 5 Tage, ehe sie analysiert wurde. Das Resultat ist in Tabelle 8 a aufgeführt und in Figur 8 a graphisch dargestellt. Schon bei dem Mischen der wässrigen Lösungen von AlCl₃ und Na₂HPO₄ kam ein deutlich sichtbarer Niederschlag hervor; dieser löste sich aber wieder ganz

Tabelle 8 a.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	Niederschlag augenblicklich = nach 1 Tage (Bunnfall straks = efter 1 dag)	pH	Mgr.-Äquiv. PO ₄ gelöst (Mgr.-ekviv. PO ₄ opløst)
1	0.42 ₅	0	2.96	5.155
2	1.70	XX	3.18	3.064
3	2.34	XXX	.30	1.920
4	3.19	XXX	.44	1.144
5	.83	XXX	.58	0.732
6	4.26	XXX	.67	.490
7	.79	XXX	.77	.208
8	5.32	XXX	.85	.182
9	6.38	XXX	4.04	.047
10	9.04	XXX	.92	0.000 — Spur
11	.21	XXX	5.2	.000 — Spur
12	.41	XXX	.6	.000 — Spur
13	.61	XXX	6.4	.000 — Spur
14	.81	XXX	7.0	0.0114
15	10.01	XXX	.3	.0481

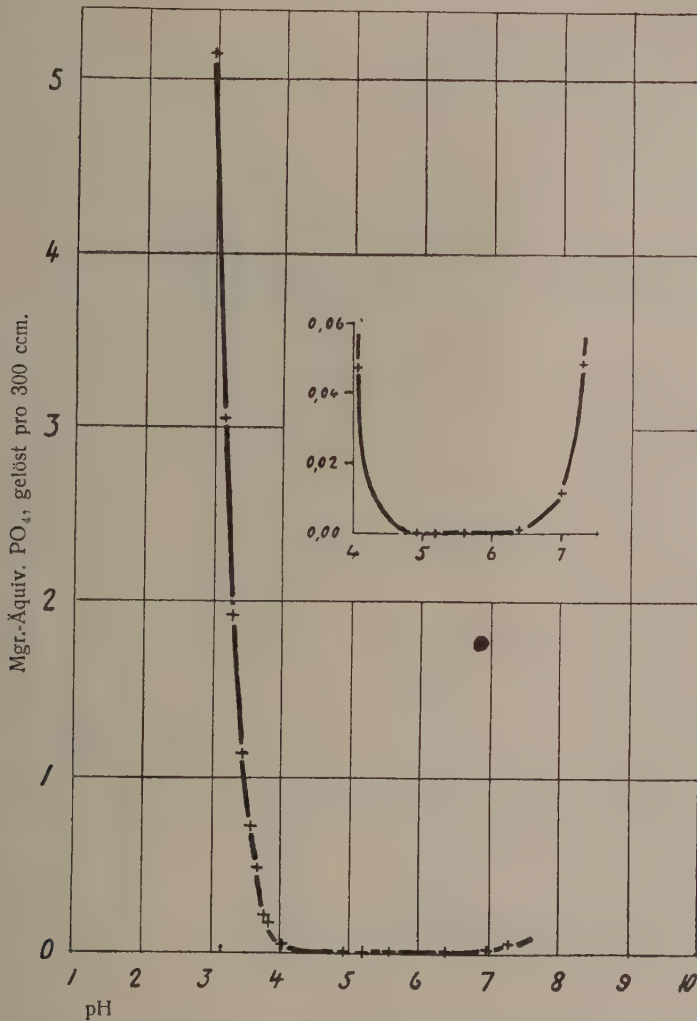


Fig. 8 a. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von Al vorhanden ist.

PO_4 und Al erhielten, ehe der pH fixiert wurde, die Gelegenheit dazu, in Ionenform zu reagieren (Serie 8 a).

(Opløseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av Al. PO_4 og Al fikk anledning til å reagere i ioneform, forinnan pH blev fiksert, serie 8 a).

schnell. Erst nach dem Zusatz von 1.7 Mgr.-Äquiv. NaOH (Nr. 2) bildete sich ein stabiler Niederschlag. Eine Änderung m. R. a. die gebildeten Niederschläge konnte nicht in den folgenden Tagen, ehe die Analyse stattfand, beobachtet werden.

Die Figur 8 a zeigt, dass sobald der pH-Wert über 3.0 steigt, fängt die Phosphorsäure an gefällt zu werden, und dies sehr schnell, je nachdem der pH gegen 4 geht. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in Serie 6 (siehe Figur 6) nachgewiesen, wo äquivalente Mengen von Al und PO_4 zugesetzt waren. Aber während hier schon bei pH — ca. 3.7 ein ausgeprägter Minimumwert der Löslichkeit (0.346 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro 300 ccm.) erreicht wurde, so zeigen Tabelle 8 a und Figur 8 a, dass, wenn Überschuss von Al vorhanden ist, dann wird die Löslichkeit der Phosphorsäure mit fortgesetzt steigendem pH-Wert noch äusserlicher heruntergedrückt, und schon bei dem Werte 4.04 sind nur 0.047 Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst zurück. Ein fortgesetztes Steigen des pH's bewirkt, dass sozusagen alle Phosphorsäure von pH — 4.92 an (Nr. 10) gefällt ist, indem jetzt kaum nachweisbare Mengen in der Auflösung vorhanden sind. Erst wenn der pH den Wert 6.4 erreichte (Nr. 13), gelang es wieder zunehmende Spuren von gelöster Phosphorsäure nachzuweisen, und selbst bei dem Neutralpunkt und etwas darüber waren nur äusserst kleine Mengen der Phosphorsäure gelöst vorhanden. (Nr. 14—15).

Schon wenn ein mässiger Überschuss von Al vorhanden ist, wird also sozusagen alle Phosphorsäure in dem pH-Gebiete 4.9—6.4 gefällt (siehe Figur 8 a), und innerhalb der Gebiete 4.0—4.9 und 6.4—7.3 werden nur sehr kleine Mengen gelöst sein können.

Unterdessen kann man ja vermuten, dass weil die zugeführte Phosphorsäuremenge (5.155 Mgr.-Äquiv.) die Gelegenheit erhielt, mit einem Überschuss von Al in Ionenform zu reagieren, dann wird die Fällung hier innerhalb des oben genannten Gebietes der pH-Skala viel vollständiger verlaufen können, als wenn der benutzte Al-Überschuss teilweise oder ganz als Al-Hydroxyd gefällt vorkommt, wenn die Phosphorsäure zugesetzt wird. Es wurde daher eine neue Versuchsserie, Nr. 8 b, ausgeführt, wo das Na-Hydrophosphat zuletzt zugesetzt wurde.

Serie 8 b.

Diese Serie umfasste in allem 17 Flaschen. Jede Flasche enthielt folgende Flüssigkeitsmischung:

a	ccm.	H_2O
+	15.0	„ 0.865 n AlCl_3 -Lösung
+	b	„ 0.1035 n NaOH-Lösung
+	5.0	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
=	300	ccm.

Die Komponente wurden in der Reihenfolge, wie hier angegeben, gemischt.

Jede Flasche enthielt also dieselben Mengen von PO_4 und Al, wie die Flaschen der Serie 8 a, respektive 5.155 und 12.975 Mgr.-Äquiv. Da aber die benutzten Mengen von NaOH bevor dem Na-Hydrophosphate zugesetzt wurden, so lag eine grössere oder kleinere Menge von dem Al-Inhalt als mehr oder weniger

Tabelle 8 b.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 opløst)
1	1.70	3.21	2.309
2	2.34	.35	1.759
3	3.20	.51	.513
4	4.26	.73	.135
5	5.31 ₅	.88	0.968
6	7.44	4.07	.3547
7	9.04	.41	.0316
8	.39	5.06	.00176
9	.78	6.40	.0506
10	10.00	.93	.181
11	.35	7.54	.613
12	.88	8.06	1.203
13	11.38	.47	.947
14	12.00	.2	2.506
15	.19	.4	.709
16	.40	.6	.960
17	.60	.9	3.088

feindispersierter Al-Hydroxyd-Niederschlag vor, indem die Na_2HPO_4 -Lösung zugesetzt wurde.

Diejenigen NaOH-Mengen wurden zugesetzt, die in Tabelle 8 b angegeben sind. Nachdem 7.44 Mgr.-Äquiv. NaOH zugeführt waren (Nr. 6), wurde eine beginnende Fällung von Al-Hydroxyd (-Oxychlorid) beobachtet. Von nun an wuchs die Menge des Niederschlages mit zunehmender Menge von zugesetztem NaOH (Nr. 7—17), und da die Kontrollproben zeigten, dass in Nr 13 und 14 der pH respektive 5.6 und 6.2 war, so geht hervor (vergl. Serie 4 und Figur 4), dass

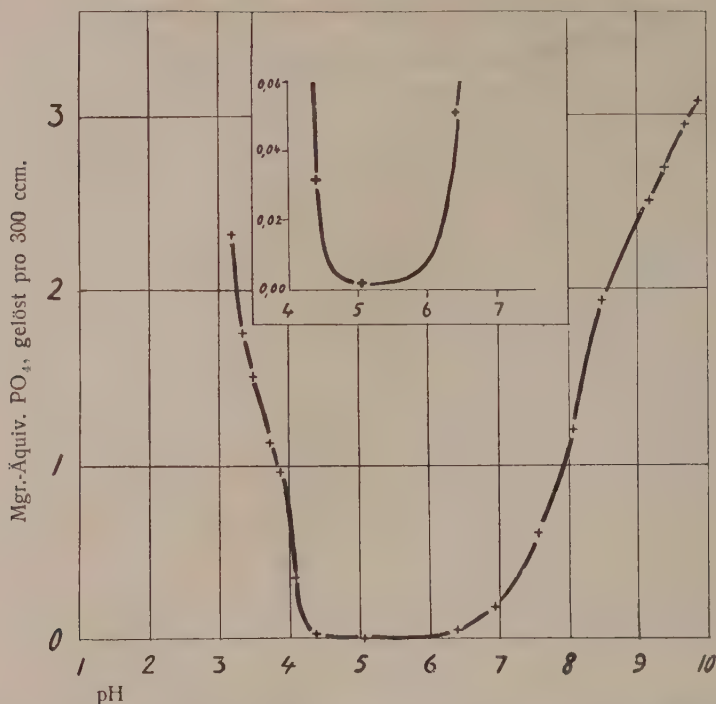


Fig. 8 b. Die Löslichkeit von PO₄ bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von Al vorhanden ist.

PO₄ erhielt, je nachdem der pH stieg, die Gelegenheit dazu, mit einer steigenden Menge von Al als gefälltes Al-Hydroxyd zu reagieren (Serie 8 b).

(Opløseligheten av PO₄ ved vekslende pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av Al.

PO₄ fikk, eftersom pH steg, anledning til å reagere med økende mengder av Al i form av utfelt Al-hydroksyd, serie 8 b).

in den Flaschen Nr. 14—18 sozusagen alles Al als hydratisiertes Hydroxyd (Oxychlorid) gefällt vorkam, wenn die Na-Phosphatlösung zugesetzt wurde. Durch den Zusatz dieser Auflösung entstand in allen Flaschen ein reicher Niederschlag.

Nach dem Mischen stand die Serie 5 Tage, wonach sie analysiert wurde. Die Analysenresultate sind in Tabelle 8 b zusammengestellt und in Figur 8 b graphisch dargestellt zu finden. Es geht hervor, dass auch unter den obengenannten Versuchsbedingungen in dem pH-Gebiet 4.4—6.4 sozusagen alle Phosphorsäure gefällt wird. Und ebenso wie in Serie 8 a (siehe Fig. 8 a) wurde bei pH = 5—6 ein ausgeprägtes Minimumgebiet der Löslichkeit beobachtet. Wenn der pH-Wert von 6 an und aufwärts steigt, fängt mehr und mehr Phosphorsäure an sich zu lösen (Fig. 8 b). Dasselbe wurde früher in den Serien 4—5 konstatiert

(siehe Fig. 4--5), wo äquivalente Mengen von Al und PO_4 in der Flüssigkeitsmischung vorhanden waren. Die Hydrolyse des gebildeten Al-Phosphats wird also in allen diesen Fällen anfangen sich merkbar geltend zu machen dadurch, dass die Phosphorsäure, wenn der pH über den Wert 6 steigt, anfängt sich zu lösen.

Für die Verhältnisse im Erdboden hat es unzweifelhaft grosse Bedeutung, dass im pH-Gebiet 4.4—6.4 schon ein mässiger Überschuss von Al-Hydroxyd die Phosphorsäure sozusagen vollständig bindet. Im Erdboden wird aber der Überschuss von Al-Hydroxyd im Vergleich mit der Phosphorsäuremenge oft weit grösser sein als in diesen Versuchen (Serie 8), und da die meisten Bodenarten in semihumiden und humiden Gegenden pH-Werte zwischen gerade (4.0) 4.5 und 6.5 haben, kann man daher erwarten, dass sie im allgemeinen ein ausgeprägtes Vermögen zeigen werden, die zugeführte Phosphorsäure zu binden.

Tabelle 9.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH t lsatt)	pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 oplost)
1	13.45	5.5	0.0000
2	.68	6.3	0.0000
3	.86	7.0	0.0003
4	14.13	8.6	0.0135
5	.42	9.2	0.0406
6	.66	9.3	0.0726
7	.98	9.5	0.0884

Serie 9.

Es ist ein grosser Überschuss von Al vorhanden. Während in den vorangehenden Serien 8 a—b nur ein mässiger Überschuss von Al benutzt wurde (das Verhältnis Mgr.-Äquiv. Al:Mgr.-Äquiv. PO_4 = ca. 3:1), so wurde in Serie 9 ein bedeutender Überschuss zugesetzt. Die Serie umfasste in allem 7 Flaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

a	ccm.	H_2O
+	15.0	„ 1.024 n AlCl_3 -Lösung
+	1.0	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
+	b	„ 0.1144 n NaOH-Lösung
=	300	ccm.

Die verschiedenen Komponente wurden in der Reihenfolge wie hier genannt zugesetzt.

Jede Flasche enthielt also 15.36 Mgr.-Äquiv. Al und 1.031 Mgr.-Äquiv. PO_4 , aber wechselnde Mengen von NaOH (siehe Tabelle 9). In dieser Serie war also das Verhältnis Aluminium : Phosphorsäure = ca. 15 : 1. Nach dem Mischen stand

die Serie 10 Tage, ehe sie analysiert wurde. Die Analysenresultate sind in Tabelle 9 aufgeführt und in Figur 9 graphisch dargestellt.

Es geht aus Serie 9 hervor, dass, wenn ein bedeutender Überschuss von Aluminium vorhanden ist, dann wird die Phosphorsäure sehr stark gebunden in einem ziemlich grossen pH-Gebiet, das sich von $\text{pH} = 5$ an (siehe Fig. 8) bis zu ca. 7.5 (siehe Fig. 9) streckt. Sozusagen jede Spur der Phosphorsäure ist in dem pH-Gebiet 5—7 aus der wässrigen Auflösung entfernt, und selbst wenn die Reaktion so alkalisch geworden ist, dass der $\text{pH} = 8.6$ wird (Nr. 4), sind nur 0.0135 Mgr.-Äquiv. PO_4 in den 300 ccm. gelöst (welches 1 Mgr. P_2O_5 pro Liter entspricht).

Es gilt also für Al, wie für Fe nachgewiesen, dass je grösser der Überschuss ist, desto mehr umfassend findet die Bindung der Phosphorsäure statt (vergl. die Figuren 6, 8 und 9).

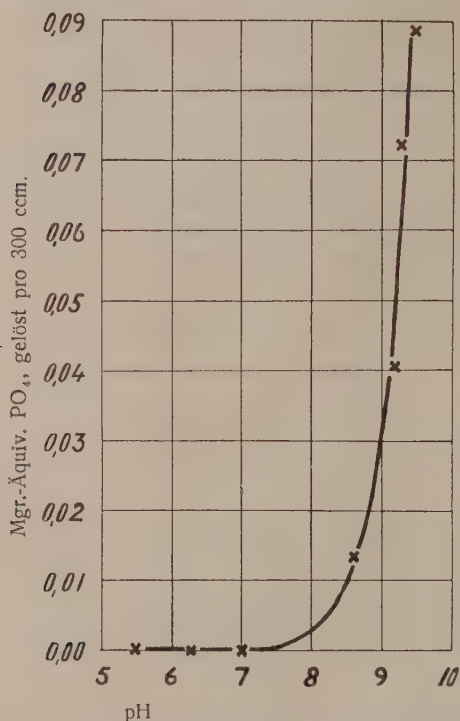


Fig. 9. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein grosser Überschuss von Al vorhanden ist (Serie 9).
(Opløseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede et stort overskudd av Al, serie 9).

Die Löslichkeit des Kalziumphosphats.

Bei der Untersuchung über die Einwirkung des Kalziums auf die Fällung der Phosphorsäure, wurden Untersuchungen bei verschiedenem pH-Wert gemacht, sowohl wenn äquivalente Mengen als wenn ein Überschuss von Kalzium vorhanden waren.

Serie 10.

Die Serie umfasste in allem 22 Versuchsflaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

a	ccm. H_2O
+ b	„ 0.1001 n NaOH-Lösung
+ c	„ 0.1023 n HCl-Lösung
+ 5.39	„ 0.9563 n $CaCl_2$ -Lösung
+ 5.00	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
=	300 ccm.

Die verschiedenen Komponente wurden in der Reihenfolge wie hier genannt zugesetzt, und die 300 ccm.'s Flüssigkeitsmischung enthielt also 5.155 Mgr.-Äquiv. von sowohl Ca als PO_4 , d. h. äquivalente Mengen. Von HCl oder NaOH wurde jeder der Flaschen die Mengen zugesetzt, die in Tabelle 10 angegeben sind.

Schon aus dem orientierenden Versuche ging hervor, dass die Reaktion zwischen den zugesetzten Stoffen langsam verlief, und trotz des täglichen, häufigen Schüttelns des Flascheninhalts konnte nach mehreren Tagen nachgewiesen werden, dass sich kein dauerndes Gleichgewicht eingestellt hatte. Dies ist ein Verhältnis, das im allgemeinen für die Geschwindigkeit bekannt ist, mit der die Umwandlungen der verschiedenen Kalziumphosphate verlaufen. Dass die Reaktion zwischen der Phosphorsäure und den Erdalkalien sehr langsam verläuft, ist auch oft in den Untersuchungen der späteren Jahre über die Fällung der Erdalkaliphosphate besprochen worden (Wendt und Clarke (1923). Britton (1927 a) u.a.).

Es wurden daher in Serie 10 im Ganzen 5 Parallelserien in Gang gesetzt, die — m. R. a. den pH-Wert jeder einzelnen Flüssigkeitsmischung — respektive sofort, 1, 7, 11 und 120 Tage nach dem Mischen untersucht wurden. Die Serie, die 120 Tage stand, wurde in den ersten 30 Tagen täglich mehrmals geschüttelt und von da an jeden vierten Tag bis die Analyse stattfand. Die übrigen, mehr kurzdauernden Parallelserien, wurden alle jeden Tag mehrmals geschüttelt, bis die Analyse vorgenommen wurde.

Die zwei Parallelserien, die 11 und 120 Tage standen, wurden auf ihren Inhalt von gelöster Phosphorsäure, die letztgenannte auch auf ihren Inhalt von gelöstem Kalzium analysiert. Das Resultat der ausgeführten Untersuchungen wird aus Tabelle 10 hervorgehen.

Sofort nach dem Mischen der Flüssigkeitskomponente kam in den Flaschen Nr. 1—15 ein reichlicher Niederschlag hervor. Auch in Nr. 16 wurde ein deutlicher Niederschlag beobachtet, in Nr. 17 konnten nur Spuren nachgewiesen werden. In Nr. 18—22 kam kein Niederschlag hervor.

Wie aus der untenstehenden tabellarischen Übersicht hervorgeht, wurde in den Flaschen Nr. 17—21 früher oder später Niederschlagbildung (\times) und auch ein gradweises Zunehmen dieser beobachtet ($\times \rightarrow \times \times \times$), je nachdem die Zeit verging. Man sieht, dass in den Flaschen Nr. 17—21 selbst nach 11 Tagen kein Gleichgewicht eingetreten war. Dies schien dagegen der Fall zu sein, wenn sie so lange Zeit wie 120 Tage stehen blieben.

Flaschen- nummer (Flaske-nr.)	Niederschlag beobachtet nach (laktatt bunnfall efter)				
	Gleich (straks)	1 Tage (1 døgn)	7 Tagen (7 døgn)	11 Tagen (11 døgn)	120 Tagen (120 døgn)
15	$\times \times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$
16	$\times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$
17	0— \times	\times	\times	\times	$\times \times - \times \times \times$
18	0	\times	\times	\times	$\times \times$
19	0	0— \times	\times	\times	$\times \times$
20	0	0	0— \times	\times	\times
21	0	0	0	0	0— \times
22	0	0	0	0	0

Aus Tabelle 10 geht hervor, dass der pH-Wert, der sofort nach dem Mischen bestimmt wurde, nicht konstant blieb, sondern sank je nachdem die Zeit verging. Dies gilt für sämtliche Nummern (Nr. 5—21), die durch Analyse der in Gang gesetzten Parallelserien untersucht wurden. Das Abnehmen des pH-Wertes ging, wie man sieht, den ersten Tag am schnellsten vor sich, und wurde nach und nach mehr langsam, aber selbst nach 11 Tagen hielt es nicht inne. Es wird also in den sämtlichen untersuchten Proben (Nr. 5—21) ein dauerhaft langsames Zunehmen der Wasserstoffionenkonzentration beobachtet, selbst 11 Tage nachdem das Mischen der Flüssigkeitskomponente stattfand. Der sofort gebildete Niederschlag ging also mit der Zeit in mehr stabile und mehr basische Verbindungen über.

Tabelle 10.

Nr. der Flasche (Plaskennummern)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH					Nach 11 Tagen (Efter 11 dag)	Nach 120 Tagen (Efter 120 dager)			
	NaOH	HCl	Augen- blicklich (Straks)	Nach 1 Tage (Efter 1 dag)	Nach 7 Tagen (Efter 7 dager)	Nach 11 Tagen (Efter 11 dager)	Nach 120 Tagen (Efter 120 dager)	Mgr.- Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. PO ₄ opløst)	Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst)		Mgr.-Äquiv. gefällt (Mgr.-ekviv. utfelt)	
									PO ₄	Ca	PO ₄	Ca
1	2.50						10.9		0.299	0.000	4.753	5.212
2	.00						9.1		.261	.0128	.791	.199
3	1.60						6.40		.372 ₅	.488	.680	4.724
4	.20						5.98		.907	.997	.145	.215
5	0.80		7.4	6.54	6.3	5.87	.77	1.37	1.366	1.534	3.686	3.678
6	.60		.2	.40	.2 ₅	.87		.60				
7	.40		.0	.30	.2	.87	.58	.87	.996	2.076	.056	.136
8	.20		.0	.19	.0	.83	.53	2.12	2.305	.390	2.747	2.822
9	.10		.0	.13	5.8	.80		.29				
10	.00	0.00	.0	.10	.8	.78	.66	.47	.546	.741	.506	.471
11		.204	6.7	.04	.8	.73	.62	.78	.957	3.045	.095	.167
12		.409	.6	5.97	.7 ₅	.70	.59	3.07	3.117	.377	1.935	1.835
13		.614	.5	.90	.7	.67	.58	.46	.408	.599	.644	.613
14		.715	.4	.88	.6	.62	.58	.34	.489	.900	.563	.312
15		.818	.2	.87	.6	.59	.51	.28	.550	.922	.502	.290
16		.920	.0	.85	.6	.56	.51	.91	.776	.961	.276	.251
17		1.022	.0	.83	.6	.54	.43	4.15	.700	4.275	.352	0.937
18		.12 ₅	.0	.80	.5 ₅	.45	.40	.03	.700	.216	.352	.996
19		.23	.0	.8	.5	.40	.32	.04	.885	.395	.167	.817
20		.33	.0	.8	.5 ₅	.42	.31	.42	4.178	.471	0.874	.741
21		.53 ₅	5.5	.5	.5	.53	.30	5.15	.885	.975	.167	
22		.74					4.16		5.052	5.212	0	0

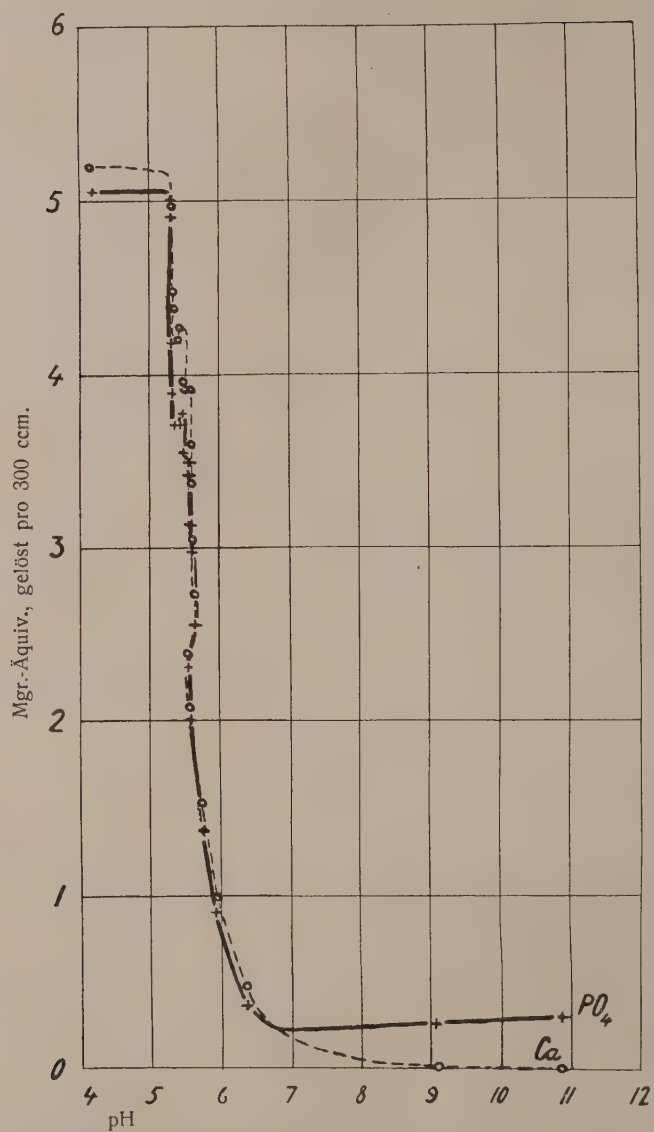


Fig. 10. Die Löslichkeit von PO_4 und Ca bei verschiedenem pH, wenn äquivalente Mengen von PO_4 und Ca vorhanden sind (Serie 10).

(Opløseligheten av PO_4 og Ca ved vekslende pH, når der er tilstede ekvivalente mengder av PO_4 og Ca, serie 10).

Diese Untersuchung bestätigt somit, dass die Reaktion zwischen Phosphorsäure und Kalzium sehr langsam verläuft, ehe Gleichgewicht erreicht wird. Diese Langsamkeit der Reaktion kann aber nicht nur dem Umstand zugeschrieben werden, dass eine langsame Fällung von einer übergesättigten Auflösung stattfindet (siehe die kleine Tabelle S. 50). Werden nämlich die nach 11 und 120 Tagen nachgewiesenen Verhältnisse verglichen, d. h. der pH-Wert samt die Menge gelöster Phosphorsäure, dann sieht man aus Tabelle 10, dass, während der pH-Wert mit der Zeit überall etwas abgenommen hat, so hat in Nr. 5—15 (Nr. 13 ausgenommen) die Menge der gelösten Phosphorsäure zugenommen, während sie in Nr. 16—21 mit der Zeit (die zwischen dem 11. und 120. Tage verlaufen ist) abgenommen hat.

Diese Nachweisungen machen klar, dass — jedenfalls in den Flaschen Nr. 5—15 — eine Überführung gewisser, weniger stabilen Ca-Phosphate in andere und mehr stabile Verbindungen geschehen ist, und dass hierunter der Charakter der gefällten Salze (jedenfalls eines Teiles deren) sich verändert hat. Wir wollen unten diese Verhältnisse näher besprechen.

In Figur 10 ist die Verbindung zwischen dem pH-Wert und der Menge von gelöster PO_4 und gelöstem Ca nach 120 Tagen (d. h. nachdem Gleichgewicht eingetreten ist) graphisch dargestellt. Aus dem Verlauf der Kurven geht hervor, dass, wenn äquivalente Mengen von PO_4 und Ca vorhanden sind, dann werden die Phosphorsäure und das Ca anfangen gefällt zu werden, wenn der pH grösser als 5.3 wird. Mit steigendem pH-Wert geschieht in dem Gebiete 5.3—5.6 eine sehr rasche Fällung, und sie setzt bis zu $\text{pH} = \text{ca. } 6.8$ fort, wo die PO_4 -Kurve Minimum von Löslichkeit zeigt. Bis zu diesem pH-Wert haben die Löslichkeitskurven für PO_4 und Ca einen ziemlich übereinstimmenden Verlauf, aber für pH-Werte > 7 zeigt die Ca-Kurve ein fortgesetztes Abnehmen in der Menge des gelösten Ca's: Bei $\text{pH} = 9.1$ sind nur ganz kleine Mengen gelöst (Nr. 2) und für noch grössere pH-Werte, wie z. B. 10.9, ist alles Ca gefällt (Nr. 1). Die PO_4 -Kurve dagegen zeigt, dass von dem Minimumwert an, der bei $\text{pH} = \text{ca. } 6.8$ erreicht wird, (und wo ca. 0.25 Mgr.-Äquiv. PO_4 in den 300 ccm. gelöst sind, siehe Fig. 10), wird mit fortgesetztem Steigen des pH's ein sehr langsames Zunehmen in der Menge von gelöster PO_4 stattfinden.

Wenn äquivalente Mengen von Ca und PO_4 vorhanden sind, dann wird also die Phosphorsäure bei $\text{pH} = 6.8$ Minimum von Löslichkeit haben; es wird aber sowohl hier wie bei höheren pH-Werten eine bedeutende Menge der Phosphorsäure in Lösung bleiben. Von dem pH-Werte 6.8 an beginnt wahrscheinlich die

Hydrolyse ihre Beeinflussung merkbar geltend zu machen. Unterdessen wird die gelöste Ca-Base wieder gebunden, und dies desto mehr umfassend, je höher der pH-Wert steigt. Dies Verhalten kann allein davon herrühren, dass das gefällte Ca-Phosphat die Base bindet und dann in (noch mehr) basisches Phosphat übergeht. Bassett (1908, 1917) gibt an, dass 1 Mol Ca-Anhydrophosphat $\frac{1}{3}$ Mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adsorbieren kann, und dabei „Hydroxyapatit“, $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, bildet. Britton (1927 a) beobachtete, als er eine wässrige Phosphorsäure-Lösung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ elektrometrisch titrierte, dass der erste Niederschlag der sich bildete, ein Monohydrophosphat war, das dann beim Zusatz von mehr Kalkbase in Anhydrophosphat überführt wurde. Unterdessen bewirkte ein fortgesetzter Zusatz von Ca-Base kein so starkes Steigen des pH-Wertes, als wenn der Phosphorsäure entsprechende Mengen anderer Erdalkalibasen zugesetzt wurden. Die Ursache hierzu sucht Britton in dem Verhältnis, dass basisches Ca-Phosphat (Hydroxyphosphat) gebildet wird.

Betrachtet man die Kurven der Figur 10 etwas näher, findet man, dass sie in dem Gebiete rings um $\text{pH} = 5.5$ einen komplizierten Verlauf haben, der daran deutet, dass die Fällung des Ca-Phosphats ein Prozess von bedeutend zusammengesetzter Natur ist. Hieran deutet übrigens auch das ständige Sinken des pH-Wertes, das in verhältnismässig langer Zeit, nachdem das Mischen stattfand, beobachtet wurde.

Die Menge von Ca und PO_4 , die nach 120 Tagen gefällt vorkommt, wird dadurch gefunden, dass man die Menge von gelöstem Ca und gelöster PO_4 von der zugesetzten Menge (siehe Nr. 22 der Tabelle 10) subtrahiert. In Tabelle 10, in den Kolonnen 12 und 11, wird man Anzahl Mgr.-Äquiv. gefälltes Ca und gefällter PO_4 finden, und in der Kolonne 13 ist das Verhältnis zwischen diesen Mengen aufgeführt.

In Nr. 1—2, wo ausgeprägt alkalische Reaktion herrscht, ist das Verhältnis Mgr.-Äquiv. Ca/Mgr.-Äquiv. $\text{PO}_4 = \text{ca. } 1.09$ (Kolonne 13). Bei der Verbindung Hydroxyapatit findet man das Verhältnis $= 1.11$. Es geht somit hervor, dass, wenn die Reaktion deutlich alkalisch wird, dann enthält das gefällte Salz Ca und PO_4 in einem Verhältnis ungefähr dem eines Hydroxyphosphats von der Zusammensetzung des Hydroxyapatits entsprechend, und die Übereinstimmung wird desto besser je mehr alkalisch die Reaktion ist.

In Nr. 3—11 wechselt das Verhältnis Ca/PO_4 zwischen 1.03 (Nr. 8 und 11) und ca. 1.0 (Nr. 5 und 10) und bestätigt damit die Angabe Bassett's (1917), dass ein basisches Phosphat (Hydroxyapatit) und Kalziumanhydrophosphat bei

schwach saurer Reaktion bestehen können, (für Kalziumanhydrophosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ist ja das Verhältnis zwischen Anzahl Mgr.-Äquiv. Ca und $\text{PO}_4 = 1.0$). In Nr. 3—11 d. h. ganz herab bis zu $\text{pH} = 5.53$ (Nr. 8) scheint daher der gefällte Niederschlag eine Mischung von Hydroxyapatit und Anhydrophosphat zu sein.

Aus Tabelle 10 geht weiter hervor, dass ein Zunehmen der zugesetzten HCl-Menge über 0.2 Mgr.-Äquiv. (Nr. 11) bewirkt, dass das Verhältnis Ca/PO_4 in dem gebildeten Niederschläge kleiner als 1.0 wird. Unterdessen bedingt ein Zunehmen der HCl-Menge nicht immer ein stetig fortgesetztes Abnehmen des Verhältnis-Wertes (siehe Tabelle 10), weshalb man annehmen muss, dass die Gleichgewichtsverhältnisse innerhalb des gebildeten Niederschlages kompliziert sind, und dass vermutlich selbst nach 120 Tagen kein vollständiges Gleichgewicht eingetreten ist.

Man sieht doch, dass das Verhältnis Ca/PO_4 mit fortgesetzt sinkendem pH-Wert durchgängig abnimmt. Für Nr. 12—16 ($\text{pH} = 5.59$ — 5.51) ist es im Durchschnitt 0.92 und für Nr. 17—20 ($\text{pH} = 5.43$ — 5.31) 0.75.

Nun bildet die Orthophosphorsäure drei verschiedene und wohlbekannte Kalksalze: Ca-Anhydrophosphat, Ca-Hydrophosphat und Ca-Dihydrophosphat, wo das Verhältnis zwischen der Menge von Ca und der Menge von PO_4 (in Mgr.-Äquiv.) respektive 1.0, 0.67 und 0.33 ist.

Es ist daher nicht möglich aus den nachgewiesenen Verhältniszahlen (Kolonne 13 der Tabelle 10) etwas anders mit Gewissheit zu entscheiden, als dass für Nr. 12—20, d. h. in dem pH-Gebiete 5.59—5.31, Ca-Anhydrophosphat in dem gefällten Niederschläge vorhanden ist (Ca/PO_4 ist grösser als 0.67), samt entweder Hydrophosphat oder Dihydrophosphat, oder alle drei Salze sind vorhanden. Nun ist, wie bekannt, das Dihydrophosphat in Wasser verhältnismässig leicht löslich, während das Hydrophosphat schwer und das Anhydrophosphat sehr schwer löslich sind. Nach Stoklasa (Landwirtschaftl. Versuchsstationen 38, 197, 401, 42, 439, 45, 161) kann das Wasser von dem Salze $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ bis zu 5 Gr. pro Liter gelöst enthalten, und sofern sich Dihydrophosphat in den verschiedenen Versuchsfラスchen der Serie 10 gebildet haben sollte, muss daher dieses — mit den hier benutzten Stoffmengen — in der Flüssigkeitsphase gelöst vorkommen können.

Der Niederschlag, der in Nr. 12—20, d. h. innerhalb des pH-Gebietes 5.59—5.31, gebildet ist, muss also eine Mischung von Ca-Anhydrophosphat und Ca-Hydrophosphat sein. In dem pH-Gebiete 5.6—5.3 können folglich sowohl das Anhydrophosphat wie das Hydrophosphat stabil sein.

Es ist hier von Interesse sich zu merken, dass m. H. der Phasengesetzdaten Bassett's (1917) hat Britton (1927 a) pH-Daten berechnet, die zeigen, dass sowohl Ca-Anhydrophosphat als Ca-Hydrophosphat mit den Flüssigkeitsphasen in Gleichgewicht sein werden, deren $\text{pH} = \text{ca. } 5.5$ und durch ein Gleichgewicht zwischen $\text{H}_2\text{PO}_4'$ - und HPO_4'' -Ionen verursacht ist, wo dann die erstgenannten Ionen in bedeutendem Überschuss sind.

Es lässt sich leicht berechnen, dass in Auflösungen der zwei Salze $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und CaHPO_4 , wo sie in die Mol-Verhältnisse respektive $10:1 - 1:1 - 1:5 - 1:18$ eingehen (dementsprechend, dass der Inhalt der Auflösung von CaHPO_4 in Gewichtsprozent respektive $4.2-30.5-68.7-85.6$ ist), da wird das Verhältnis Mgr.-Äquiv. Ca/Mgr.-Äquiv. PO_4 respektive $0.98_5-0.89-0.76-0.70$ sein. Da nun das Verhältnis Mgr.-Äquiv. Ca/Mgr.-Äquiv. PO_4 innerhalb der Grenzen 0.99 und 0.70 in Nr. 12—20 (Tabelle 10) liegt, wird man m. H. der gegebenen Zahl-exempel sich leicht eine Übersicht über das Mengenverhältnis zwischen den gefällten Anhydro- und Hydro-Phosphaten in den Versuchen Nr. 12—20 bilden können.

Es geht also aus Serie 10 hervor, dass beständige, basische Phosphate (Hydroxyphosphate) bei alkalischer Reaktion gefällt werden, und dass sowohl das basische Phosphat als das Anhydrophosphat bestehen und mit Flüssigkeitsphasen in Gleichgewicht sein können, deren $\text{pH} > \text{ca. } 5.6$ ist. Sinkt der pH-Wert unter $\text{ca. } 5.5$, dann werden nicht länger die basischen Phosphate, sondern dagegen sowohl das Anhydrophosphat wie das Hydrophosphat bestehen und mit der Flüssigkeitsphase in Gleichgewicht sein können, solange der $\text{pH} \leq \text{ca. } 5.3$ ist. Je nachdem der pH-Wert mehr und mehr sinkt (resp. steigt) innerhalb dieses relativ ganz engen Gebietes, nehmen daher die Beständigkeit und die Menge der gefällten Ca-Phosphate ab (resp. zu) in der Reihenfolge: Basisches Phosphat, Anhydrophosphat, Hydrophosphat.

Dies ist ein Resultat, das man auch aus den Werten der Löslichkeitsprodukte dieser Salze zusammengehalten mit den Dissoziationskonstanten der 1., 2. und 3. Dissoziations-Stufe der Phosphorsäure schliessen kann. Bei einem gegebenen pH-Wert werden das Verhältnis zwischen und die Menge von den PO_4''' -, HPO_4'' - und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen bei einer gegebenen Phosphorsäurekonzentration in der Flüssigkeitsphase durch den pH-Wert und die Werte der 1., 2. und 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bestimmt sein. Werden dann der Flüssigkeitsphase so viele Ca-Ionen zugeführt, dass das Löslichkeitsprodukt eines bestimmten Salzes überschritten wird, fängt dies an sich auszuschcheiden. Des hydrolysierenden Vermögens des Wassers wegen wird so z. B. eine in Wasser gelöste Menge von

Ca-Dihydrophosphat grösser als 5 Gr. pro Liter, teilweise als Ca-Hydrophosphat gefällt werden, und die zurückbleibende Flüssigkeitsphase wird daher an PO_4 im Verhältnis zu Ca reicher sein als vor der Fällung. Aus demselben Grunde wird in Wasser gelöstes Ca-Hydrophosphat sich mit Wasser umsetzen können und Ca-Anhydrophosphat wird gefällt. Und das Ca-Anhydrophosphat wird in Wasser teilweise in basisches Phosphat überführt werden können. Die genannten Umsetzungsprozesse bewirken, dass der pH-Wert der Flüssigkeitsphase abnehmen muss. Die Umsetzung jedes einzelnen Salzes — so wie oben angegeben — ist nur möglich innerhalb eines gewissen Gebietes der pH-Skala, das daher dazu dient die Beständigkeit des betreffenden gefällten Salzes zu charakterisieren.

Diese Umsetzungsprozesse verlaufen scheinbar übermässig langsam, indem sehr lange Zeit vergeht ehe sich Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeitsphase und dem gebildeten Niederschlage einstellt. (Vergl. die Änderung der pH-Werte in Tabelle 10). Es ist daher unsicher, inwiefern in Serie 10 selbst nach 120 Tagen ganz stabiles Gleichgewicht erreicht ist, und aus diesem Grund werden wir uns von einer weiteren Diskussion der Resultate abhalten.

Die oben besprochenen Verhältnisse machen klar, dass es sehr schwer ist, ein chemisch reines Ca-Phosphat d. h. ein Phosphat von nur einer einzigsten Zusammensetzung herzustellen, indem auch — je nach dem pH-Werte — ein basisches Phosphat von mehr saurer oder basischer Zusammensetzung im allgemeinen gebildet wird.

Die Untersuchungen der Serie 10 bestätigen, wie vorher genannt, die Schlussfolgerungen Bassett's, dass in dem Gebiete alkalischer-neutraler-schwach saurer Auflösung nur zwei stabile Ca-Phosphate, nämlich das Anhydrophosphat und der Hydroxyapatit, existieren können. Diese sind alle beide schwer löslich. Bassett behauptet, dass irgend welches Ca-Phosphat, das dem Erdboden zugeführt wird, früher oder später in Hydroxyapatit überführt wird. Hier muss doch erinnert werden, dass die Säuregradsverhältnisse innerhalb der verschiedenen Böden ziemlich viel wechseln, so sind z. B. für wässrige Bodenschlämungen pH-Werte von 2.5 bis zu 11 nachgewiesen (Aarnio 1928). Man muss daher schliessen, dass die Bodenreaktion mit dem Aufbau und der chemischen Zusammensetzung der Bodenart zusammen, für die Verbindungen der Phosphorsäure nicht nur mit Kalk, sondern auch mit den übrigen Basen (z. B. den Sesquioxiden) im Erdboden, von entscheidender Bedeutung sein wird.

Serie 11.

In dieser Serie wurde ein mässiger Überschuss von Ca im Verhältnis zu PO_4 zugesetzt. Die Serie bestand aus 14 Flaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

- a ccm. H_2O
- + b „ 0.1001 n NaOH-Lösung
- + c „ 0.1023 n HCl-Lösung
- + 16.2 „ 0.9563 n CaCl_2 -Lösung
- + 5.0 „ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
- = 300 ccm.

Die verschiedenen Komponente wurden in der Reihenfolge wie hier genannt zugesetzt. Die 300 ccm.'s Flüssigkeitsmischung enthielt also 15.49 Mgr.-Äquiv. Ca und 5.155 Mgr.-Äquiv. PO_4 , aber wechselnde Mengen von entweder NaOH oder HCl. Die zugesetzten Mengen von NaOH und HCl gehen aus Tabelle 11 hervor.

Tabelle 11.

Nr. der Flasche (Flaskennummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH	Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst)		Mgr.-Äquiv. gefällt (Mgr.-ekviv. utfelt)		
	NaOH	HCl		PO_4	Ca	PO_4	Ca	$\frac{\text{Ca}}{\text{PO}_4}$
1	0.80		5.22	1.34	11.82	3.73	3.64	0.98
2	.60		.23	.67	12.07	.40	.39	1.00
3	.40		.30	.85	.52	.22	2.94	0.91
4	.20		.27	.93 ₅	.68	.13	.78	0.89
5	.00	0.00	.26	2.01	.61	.06	.85	0.93
6		.20 ₄	.22	.43	13.02	2.64	.44	0.93
7		.41	.20	.51 ₅	.24	.55	.22	0.87
8		.71 ₅	.16	.85	.58	.22	1.88	0.85
9		.92	.06	.97	.86	.10	.60	0.76
10		1.02	4.99	3.23	14.45	1.84	.01	0.55
11		.23	.89	.86	.75	.21	0.71	0.59
12		.33	.89	4.14	.69	0.93	.77	0.83
13		.43	.88	.44	.92	.63	.54	0.86
14		.63 ₅	.80	5.07	15.46	0	0	

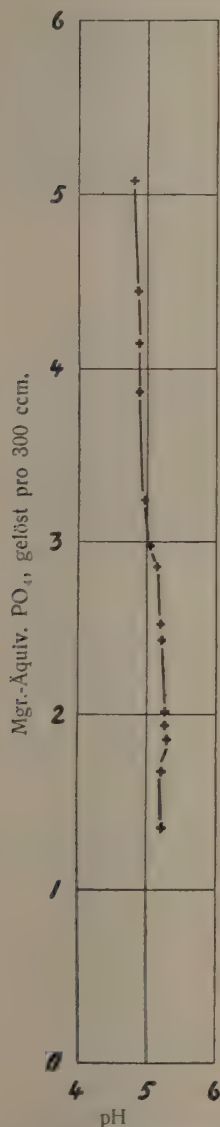


Fig. 11. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von Ca vorhanden ist (Serie 11).

(Opløseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av Ca, serie 11).

Sofort bei dem Mischen der Flüssigkeitskomponente bildete sich in Nr. 1—9 ein reichlicher Niederschlag (siehe Tabelle 11), in Nr. 10 kam ein bischen Niederschlag hervor, in Nr. 11 bildeten sich nur Spuren davon, während in Nr. 12—14 keine Niederschlagbildung beobachtet werden konnte.

Nach dem Mischen stand die Serie 110 Tage ehe sie analysiert wurde (die ersten 30 Tage unter täglichem, häufigen Schütteln und von da an nur gelegentlich). Nach dem Verlauf dieser Zeit hatte die Niederschlagsmenge in Nr. 10—11 sichtbar zugenommen, in Nr. 12 wurde bedeutender Niederschlag beobachtet und in Nr. 13 war auch ein wenig hervorgekommen. Nr. 14 war noch immer ohne sichtbaren Niederschlag.

Die Analyse der Serie gab die Resultate, die in Tabelle 11 aufgeführt und in Figur 11 graphisch dargestellt sind. Wenn man die Kurve der gelösten PO_4 -Menge in Figur 11 mit der entsprechenden Kurve in Figur 10 vergleicht, so sieht man, dass ein Überschuss von Ca eine Verschiebung der Kurve gegen links und herab bewirkt hat, d. h. wenn ein Überschuss von Ca vorhanden ist beginnt die Phosphorsäure bei niedrigerem pH-Werte gefällt zu werden, als wenn äquivalente Mengen vorhanden sind. (Die Kurven haben übrigens ein sehr übereinstimmendes Aussehen und zeigen — von der Lage im Vergleich zu den Achsen abgesehen — denselben charakteristischen, gewundenen Verlauf). In Serie 11 beginnt die Phosphorsäure schon bei $\text{pH} = 4.88$ (Nr. 13), d. h. 0.5 pH-Einheiten niedriger als in Serie 10, gefällt zu werden, und nach dem Verlauf der Kurve scheint hervorzugehen (wenn mit den Verhältnissen in Figur 10 verglichen wird), dass, wenn ein Ca-Überschuss vorhanden ist, wird der allergrösste Teil der Phosphorsäure gefällt sein schon ehe der pH grösser als 5.5 wird. Die Fällung eines bestimmten Ca-Phosphates ist durch die Grösse seines Löslichkeitsproduktes bestimmt, und eine Verschiebung beginnender Fällung gegen niedrigeren

pH-Wert bei zunehmender Ca-Konzentration in der Flüssigkeitsphase ist daher leicht begreiflich.

Aus den Analysenresultaten der Tabelle 11 geht hervor, dass, wenn ein Überschuss von Ca vorhanden ist, dann können sowohl das Ca-Anhydrophosphat als das Ca-Hydrophosphat in gefälltem Zustand bestehen und mit Flüssigkeitsphasen in Gleichgewicht sein, deren $\text{pH} = \text{ca. } 4.9$ ist und durch ein Gleichgewicht zwischen H_2PO_4^- - und HPO_4^{2-} -Ionen verursacht ist.

Für die Verhältnisse im Erdboden ist es von Bedeutung sich zu erinnern, dass hier im allgemeinen ein grosser Überschuss von Eisen- und Aluminium-Hydroxyden vorhanden ist im Vergleich zu der Ca-Superphosphatmenge, die zugesetzt wird. Aus den früher (S. 17 u. 34) besprochenen Untersuchungen über die Bindung der Phosphorsäure als Eisen- und Aluminium-Phosphat geht hervor, dass sogar ein mässiger Überschuss von Aluminiumhydroxyd sozusagen alle Phosphorsäure in dem pH-Gebiet 4.4–6.4 binden wird; für pH-Werte grösser als 6.4 werden indessen merkbare Mengen von Phosphorsäure in der Flüssigkeitsphase gelöst vorkommen können. (Siehe Fig. 8 a–b).

Es ist daher von Interesse die Verhältnisse zu untersuchen, wenn ausser einem mässigen Überschuss von Aluminium auch ein Überschuss von Kalzium vorhanden ist. Dies wurde in Serie 12 gemacht.

Serie 12.

Diese Serie umfasste in allem 24 Versuchsfラスchen, von denen jede 300 ccm. Flüssigkeitsmischung folgender Zusammensetzung enthielt:

a	ccm. H_2O	
+	15.0	„ 0.865 n AlCl_3 -Lösung
+	15.0	„ 0.956 n CaCl_2 -Lösung
+	b	„ 0.1035 n NaOH -Lösung
+	5.0	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
=	300	ccm.

In jeder einzelnen Flasche waren also 12.975 Mgr.-Äquiv. Al, 14.34 Mgr.-Äquiv. Ca und 5.155 Mgr.-Äquiv. PO_4 vorhanden. Dagegen war der Inhalt von NaOH wechselnd, und die Menge hiervon wird aus Tabelle 12 hervorgehen.

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der Reihenfolge gemischt, wie oben angegeben. Die Flaschen Nr. 1–20 standen nach dem Mischen 50 Tage unter

täglichem, häufigen Schütteln, während die Flaschen Nr. 21—24 17 Tage standen. Das Resultat der Analyse m. R. a. den pH-Wert und die gelöste PO_4 -Menge nach dem Verlauf dieser Zeiträume geht aus Tabelle 12 hervor. Die gefundenen Resultate sind in Figur 12 graphisch dargestellt.

Tabelle 12.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsalt)	pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 opløst)
1	1.70	3.29	2.559
2	2.34	.42	1.868
3	3.20	.61	.482
4	4.26	.84	.323
5	5.31 ₅	4.02	.082
6	7.44	.21	0.481
7	8.28	.32	.126 ₅
8	9.04	.56	.00504
9	.39	5.1	0.000 — Spur
10	.62	6.0	0.000 — Spur
11	.78	.2	0.0007 ₅
12	10.00	.3	0.000 — Spur
13	.35	.5	0.00252
14	.88	.7	.00202
15	11.38	7.0	.0063
16	.80	6.9 ₅	.00151
17	12.00	7.0	.00252
18	.19	7.0	.00252
19	.40	.1	.00252
20	.60	.0	.00252
21	.94	6.8	.00532
22	13.98	7.0	.00379
23	15.53	8.4	.0015
24	17.60	10.5	.0018

Bei den Versuchen, die über die Bindung der Phosphorsäure angestellt wurden wenn ein mässiger Überschuss von Al vorhanden war, wurden in Serie 8 b (siehe Tabelle 8 b und Figur 8 b) dieselben Mengen von AlCl_3 und Na_2HPO_4 als in Serie 12 benutzt, und die Zusammensetzung der Flüssigkeitskomponente wurde —

von der zugesetzten CaCl_2 -Menge abgesehen — in den beiden Serien in derselben Reihenfolge vorgenommen. Es geht dann auch aus den Figuren 8 b und 12 hervor, dass die Fällung der Phosphorsäure — die bei $\text{pH} \approx \text{ca. } 3.0$ (siehe Fig. 8 a) anfängt — in dem pH -Gebiet 3–5 in einer ganz übereinstimmenden Weise verläuft, und dass sozusagen alle Phosphorsäure gefällt ist, wenn der Wert 5.0 erreicht wird. Während aber ein fortgesetztes Zunehmen des pH -Wertes in der Serie 8 b eine

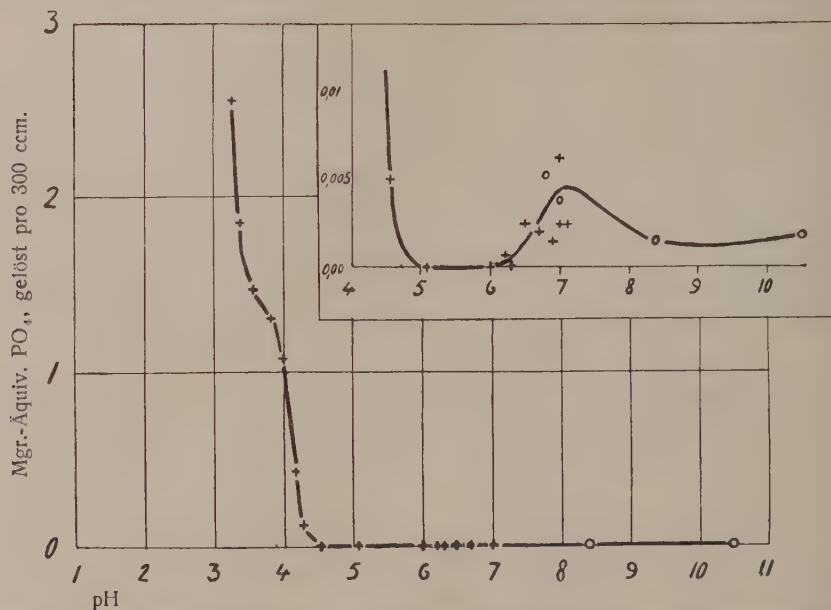


Fig. 12. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH , wenn ein mässiger Überschuss von sowohl Al als Ca vorhanden ist (Serie 12).

(Opløseligheten av PO_4 ved vekslende pH , når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av såvel Al som Ca, serie 12).

deutliche Hydrolyse des Al-Phosphates bei $\text{pH} = 6.4$ (Nr. 9) verursacht, wobei sich nachweisbare Mengen von Phosphorsäure lösen, so wird in Serie 12 — wo auch Ca in mässigem Überschuss vorkommt — sozusagen alle Phosphorsäure gefällt verbleiben, bis der pH über den Wert 6.3 steigt (Nr. 12). Erst als der pH den Wert 6.5 erreichte (Nr. 13), konnten in Serie 12 0.0025 Mgr.-Äquiv. gelöster Phosphorsäure nachgewiesen werden, während in Serie 8 b schon bei $\text{pH} = 6.4$ (Nr. 9) 0.050 Mgr.-Äquiv., d. h. 20 Mal so viel, von gelöster Phosphorsäure gefunden wurden.

Figur 12 (und Tabelle 12) zeigen, dass, wenn ein mässiger Überschuss von Al und Ca vorhanden ist, dann wird die Phosphorsäure sehr stark gebunden und innerhalb des ganzen pH -Gebietes 4.5–10.5 sozusagen gefällt sein.

Erst wenn der pH über den Wert 6.3 erreicht, werden, wie man aus Figur 12 ersieht, äusserst kleine Mengen von Phosphorsäure gelöst vorkommen: Aus den Analysenwerten geht hervor, dass von 12 Analysen (Nr. 13—24) liegen nur drei über dem Werte 0.00252 Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst pro 300 ccm., (sie sind respektive 0.0063, 0.0053 und 0.0038). Sie werden in dem pH-Gebiet 6.8—7.0 gefunden, und der Verlauf der Kurve gibt daher bei neutraler Reaktion ein schwaches Löslichkeitsmaximum der Phosphorsäure an. Die gelösten Mengen sind doch äusserst klein (siehe Tabelle und Figur).

Aus Tabelle 12 geht hervor, dass von Nr. 15 an und bis zu Nr. 22 bewirkt ein Steigen der zugesetzten NaOH-Menge mit ca. 2.6 Mgr.-Äquiv. (von 11.4 bis 14 Mgr.-Äquiv.) sozusagen keine Änderung in dem pH-Wert der Mischung, der = ca. 7.0 verbleibt. Unter den obengenannten Versuchsbedingungen geschieht daher vermutlich eine Überführung des gefällten Ca-Phosphats in Hydroxyphosphat, sowohl relativ schnell als umfassend im pH-Gebiet = ca. 7.0.

Es ist eine Frage, wieweit die Flüssigkeitsmischungen der Serie 12 nach 50 Tagen ein stabiles Gleichgewicht erreicht hatten. Wäre die Serie noch längere Zeit stehen geblieben, ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei pH-Werten oberhalb 6.3 noch mehr Phosphorsäure (wie in Tabelle 12 angegeben) gefällt sein würde.

Aus den Untersuchungen über die Löslichkeit der Ca-Phosphate (die Serien 10—12) geht hervor, dass, wenn der pH-Wert durch Basezufuhr über ca. 5.5 gebracht wird, dann fängt die Phosphorsäure an, zuerst als Ca-Hydrophosphat und zuletzt als ein Hydroxyphosphat, gefällt zu werden. Die Untersuchung bestätigt die Beobachtungen Bassett's (1917), dass ein basisches Phosphat in sowohl schwach saurer, als neutraler und alkalischer Flüssigkeit gefällt wird und bestehen kann. Auch Lorah, Tartar und Wood (1929) haben neulich nachgewiesen, dass, wenn Ca-Anhydrophosphat hydrolysiert wird, dann bildet sich ein basisches Phosphat, dessen Inhalt von Ca und PO_4 der Verbindung Hydroxyapatit entsprechend ist.

Sofern die dem Boden zugeführten (in Wasser löslichen) Phosphate als Ca-Hydrophosphate gefällt werden, dann werden also diese — je nachdem die in der Bodenlösung gelöste Phosphorsäuremenge (durch Organismen, Sickerwasser oder Bindung zu anderen Basen des Bodens) entfernt wird — nach und nach Phosphorsäure an die Bodenlösung abgeben können, gleichzeitig damit, dass sie mehr und mehr an Kalkbase reich werden und entweder in Anhydrophosphate

oder Hydroxyphosphate übergehen, je nachdem der pH-Wert der Bodenlösung es bestimmt. Dieser Prozess kann also bei schwach saurer bis zu neutraler Reaktion stattfinden. Indessen wird dadurch das zuerst gefällte Phosphat in mehr und mehr schwer lösliche Ca-Verbindungen überführt, und sind im voraus reichliche Mengen von Ca im Boden, dann wird diese Bindung der Phosphorsäure sich stark geltend machen können (Fig. 12).

Indessen muss nicht vergessen werden, dass während in den Laboratorienversuchen ein bedeutender Überschuss von Ca-Base leicht zuwege gebracht werden kann, dann wird diese im Erdboden die Gelegenheit haben sich mit einer Reihe von Stoffen umzusetzen und von denen gebunden zu werden, die hier in weit grösseren Mengen als die zugeführte Phosphorsäure vorkommen. Hierzu kommt dann die auf den Kalk auswaschende Beeinflussung des Bodenwassers und des Regens. Ein Zunehmen der Ca-Ionenkonzentration des Bodenwassers wird freilich sehr stark auf die Fällung der Phosphorsäure als Ca-Phosphat einwirken, so geht ja die Ca-Ionenkonzentration zur dritten Potenz in das Löslichkeitsprodukt des Anhydrophosphats ein, und man muss daher erwarten — was auch die Praxis zeigt — dass reichliche Kalkzufuhr zu einem nur schwach sauren oder neutralen Boden die Phosphorsäure in schwer lösliche Verbindungen überführen kann. Durch eine von den Organismen bewirkte reichliche CO_2 -Produktion wird der Kalk auch nach und nach in lösliche Ca-Ionen überführt werden können, die weiter die Lösung der Ca-Phosphate verhindern werden. Man kann daher erwarten, dass, wenn einem Boden schwer lösliche Ca-Phosphate, z. B. Ca-Anhydrophosphat, zugeführt werden, dann wird sich die Phosphorsäure nur (allmählich) lösen können, sofern der Boden im voraus an Kalkbase arm ist, was im allgemeinen sagen wird, dass er einen verhältnismässig niedrigen pH-Wert hat.

Unter solchen Bedingungen muss man aber damit rechnen, dass der im allgemeinen relativ grosse Inhalt des Bodens von Al- und Fe-Hydroxyden seinen Einfluss geltend machen wird. Die Phosphorsäure wird dann als Sesquioxid-Phosphat stark gebunden werden und dann besonders in dem pH-Gebiete 4.5—6.5 (Figuren 8 a—b), das ja im Erdboden ein ganz allgemeines Säuregrädsgebiet ist. Hier wird daher eine Kalkung von passender Stärke, die die Bodenreaktion hinauf gegen pH — ca. 6.5 oder etwas darüber (vergl. Fig. 12) führt, die Phosphorsäure für die Organismen besser ausnutzbar machen können, sofern ein zu grosser Überschuss von Sesquioxiden nicht vorhanden ist. (Siehe Fig. 3 b und Fig. 9).

Es geht somit hervor, dass die Bindung der zugeführten wasserlöslichen Phosphate, je nach dem Zustand des Bodens, d. h. dem pH-Wert und dem Inhalt von Ca und adsorptiv ungesättigten Kolloiden von Fe- und Al-Hydroxyden, sehr verschieden ausfallen kann.

Die Löslichkeit des Magnesiumphosphats.

Serie 13.

Um den Einfluss des pH's auf die Löslichkeit der Phosphorsäure, wenn eine äquivalente Menge Magnesium-Base vorhanden ist, zu untersuchen, wurde die Versuchsserie 13 ausgeführt.

Diese Serie umfasste 13 Versuchsflaschen, von denen jede 300 ccm. Flüssigkeitsmischung folgender Zusammensetzung enthielt:

	a	ccm.	H ₂ O	
+	5.45	"	0.9457 n	MgCl ₂ -Lösung
+	b	"	0.1000 n	NaOH-Lösung
+	c	"	0.0992 n	HCl-Lösung
+	5.00	"	Na ₂ HPO ₄ -Lösung,	1.031 n m. R. a. PO ₄
=	300	ccm.		

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der obengenannten Reihenfolge zugesetzt. In jeder der Versuchsflaschen waren also 5.15 Mgr.-Äquiv. von sowohl Mg als PO₄, d. h. äquivalente Mengen, während der Inhalt von NaOH oder HCl wechselte. Der Inhalt der Versuchsflaschen von zugesetztem NaOH oder HCl ist in Tabelle 13 aufgeführt.

Bei dem Mischen kam sofort in den Flaschen Nr. 1—8 ein Niederschlag hervor (in abnehmender Menge mit steigender Nr., überall aber reichlich). In Nr. 9 bildeten sich wenige Minuten nach dem Mischen Spuren eines Niederschlages, während in Nr. 10—13 keiner gebildet wurde. Die Serie stand 27 Tage unter täglichem, häufigen Schütteln. Der Niederschlag, der sich gleich bildete, wirkte für das blosse Auge als amorph, je nachdem aber die Zeit verging, wurde in Nr. 1—9 beobachtet, dass er eine typisch grob-kristallinische Struktur annahm. Dies geschah in Nr. 6—7 nach 2 Tagen und in Nr. 1, 3, 8 und 9 nach 6 Tagen. Nach 12 Tagen hatten sich die Verhältnisse nicht geändert, nach 27 Tagen aber wurde beobachtet, dass auch in Nr. 2, 4 und 5 der Niederschlag die charakteristische grob-kristallinische Struktur angenommen hatte.

In Nr. 10 wurde erst nach 2 Tagen ein schwacher Niederschlag konstatiert, der im Laufe der nächsten 6 Tage kristallinische Struktur annahm. In Nr. 11 und 12 bildete sich erst nach guten 3 Wochen ein sehr schwacher Niederschlag, während in Nr. 13, selbst nach 27 Tagen, keiner gebildet war.

Bei der Fällung des Mg-Phosphats wurden also ähnliche Verhältnisse als bei der Fällung des Ca-Phosphats beobachtet (Serie 10). Dies gilt auch für die Änderung im pH-Wert der Mischungen, indem es durch Analyse von Parallelserien konstatiert wurde (siehe Tabelle 13), dass der pH-Wert der einzelnen Mischung langsam abnahm, je nachdem die Zeit verging. Indem die gebildeten Niederschläge eine grob-kristallinische Struktur annahmen, schien diese Änderung im pH sozusagen inne zu halten, d. h. die stabile Form war erreicht. Siehe z. B. Nr. 7, wo der Niederschlag schon nach 2 Tagen eine grob-kristallinische Struktur zeigte, und Nr. 4 und 5, wo erst nach guten 3 Wochen eine solche konstatiert wurde. (Bei dem gefällten Ca-Phosphat wurde, selbst nach 120 Tagen, nicht beobachtet, dass sich für das blosse Auge sichtbare Kristalle gebildet hatten). Auch für die Bildung eines stabilen Mg-Phosphat-Niederschlages gilt es also, dass der Prozess langsam verläuft.

Tabelle 13.

Nr. der Flasche (Flaskennummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH					Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst)	
	NaOH	HCl	Augen- blicklich (Straks)	Nach 2 Tagen (Efter 2 dager)	Nach 6 Tagen (Efter 6 dager)	Nach 12 Tagen (Efter 12 dager)	Nach 27 Tagen (Efter 27 dager)	PO ₄	Mg
1	3.00						11.2	1.086	0.1726
2	2.00						10.0	0.269	.2916
3	1.60		9.5	9.5	9.2	9.2	8.7	.745	.8097
4	.20		.3	8.8	8.7	8.7	7.81	1.697	1.801
5	.00		.3	.5	.5	.5	.73	2.273	2.307
6	0.80		.3	.0	7.8 ₅	7.8	.62	.700	.780
7	.60		.3	7.7	.7	.7	.57	3.320	3.232
8	.40		.2	8.0	.7	.7	.49	.768	.751
9	.20		.2	.0	.7	.6	.42	4.330	4.310
10	.10		.0	.6	.5	.5	.40	.514	.450
11	0.00	0.00	8.2	.2	8.2	8.1	.40	.756	.622
12		.10	7.7		7.6	7.6	.56	5.174	5.098
13		.20	.4		.4	.4	.33	.233	.193

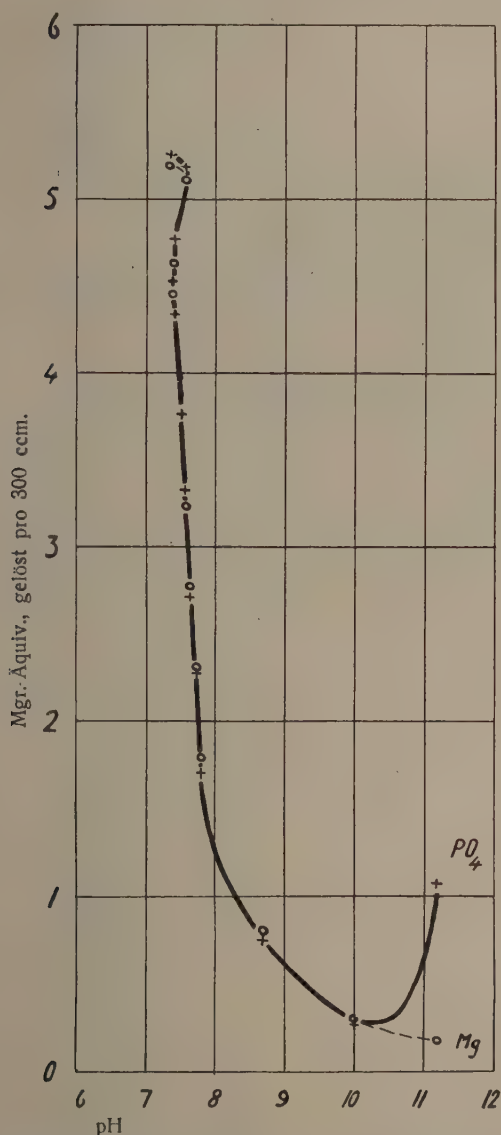


Fig. 13. Die Löslichkeit von PO_4 und Mg bei verschiedenem pH, wenn äquivalente Mengen von PO_4 und Mg vorhanden sind (Serie 13).

(Opløseligheten av PO_4 og Mg ved vekslende pH, når der er tilstede ekvivalente mengder av PO_4 og Mg, serie 13).

Nachdem die Serie 27 Tage gestanden hatte wurde analysiert. Die Analysenresultate sind in Tabelle 13 aufgeführt und in Figur 13 graphisch dargestellt. Man sieht, dass erst wenn der pH-Wert bis zu 7.4 gestiegen ist, sich Mg-Phosphat aus der Auflösung auszuschcheiden anfängt. Bei diesem Wert beginnen daher die Löslichkeitskurven für PO_4 und Mg herabzugehen (Fig. 13). Die zwei Kurven zeigen zwischen den pH-Werten 7.4 und 10.0 einen ganz übereinstimmenden Verlauf. Dieser Verlauf ist steil, besonders in dem Gebiete 7.4–8.0. Bei pH = ca. 10 trennen sich die zwei Kurven: Die PO_4 -Kurve zeigt, dass die Phosphorsäure in dem Gebiete 10–10.4 ein Minimum von Löslichkeit hat, indem sie für noch grössere pH-Werte wieder rasch in die Höhe steigt. Die Mg-Kurve dagegen hat auch für pH-Werte grösser als 10 einen fortgesetzt sinkenden Verlauf.

Sobald der pH den Wert 11 erreicht, fängt Mg an als Hydroxyd gefällt zu werden (Britton 1925, IV). Die Ursache des sehr raschen Steigens der Löslichkeit der Phosphorsäure, die bei pH = 11.2 konstatiiert wird (Nr. 1 in Tabelle 13), ist daher, dass ein Teil des gefällten Mg-Phosphats sich mit einem Teil des zugesetzten NaOH's umgesetzt

hat, wodurch unlösliches Mg-Hydroxyd und lösliches Na-Phosphat entstanden sind.

Sind äquivalente Mengen von Mg und PO_4 vorhanden, wird also die Phosphorsäure anfangen als Mg-Phosphat gefällt zu werden, wenn der pH über den Wert 7.3 steigt. Die Fällung setzt fort bis zu $\text{pH} = \text{ca. } 10.3$, wo Maximum von gefällttem Phosphat da ist. Wie aber aus Tabelle 13 und Figur 13 hervorgeht, ist hier noch immer bedeutendes von Phosphorsäure in Lösung zurück (0.27 Mgr.-Äquiv. pro 300 ccm.). Bei noch mehr alkalischer Reaktion ($\text{pH} = 11.2$) fängt das gefällte Mg-Phosphat an, unter Bildung von Mg-Hydroxyd (gefällt) umgesetzt zu werden, und die Menge der gelösten Phosphorsäure nimmt wieder zu.

Tabelle 14.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesezt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 opløst)
1	2.015	3.37	2.397
2	3.02	.64	1.768
3	5.04	.92	.608
4	7.05	4.11	.432
5	8.06	.20	.103
6	9.07	.30	0.724
7	.57	.39	.448 ₅
8	10.08	.49	.126 ₅
9	.39	.6	.0025
10	.69	5.6	.0030
11	.99	6.1	.0020
12	11.28	.5	.0063
13	12.10	.9	.0202
14	.60	7.1	.0227
15	13.10	.3	.0422
16	.60	.3	.0278
17	14.61	.6	.0632
18	15.62	.7	.0252
19	16.63	.9	.0286

Serie 14.

In dieser Serie wurde untersucht, wie sich die Phosphorsäure löst, wenn ein mässiger Überschuss von Mg- und Al-Base vorhanden ist. Die Serie umfasste 19

Versuchsflaschen, von denen jede 300 ccm. Flüssigkeitsmischung folgender Zusammensetzung enthielt:

a ccm. H ₂ O	
+ 15.0	„ 1.024 n AlCl ₃ -Lösung
+ 15.0	„ 0.9457 n MgCl ₂ -Lösung
+ b	„ 0.1008 n NaOH-Lösung
+ 5.0	„ Na ₂ HPO ₄ -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO ₄
= 300 ccm.	

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der obengenannten Reihenfolge zugesetzt. Jede Versuchsflasche enthielt also 15.36 Mgr.-Äquiv. Al, 14.185 Mgr.-Äquiv. Mg und 5.155 Mgr.-Äquiv. PO₄. Der Inhalt von NaOH dagegen wechselte und die Menge, die jeder einzelnen der Versuchsflaschen zugesetzt wurde, geht aus Tabelle 14 hervor.

Die Serie stand 46 Tage unter täglichem, häufigem Schütteln, wonach sie analysiert wurde. Die Analysenresultate sind in Tabelle 14 aufgeführt und in Figur 14

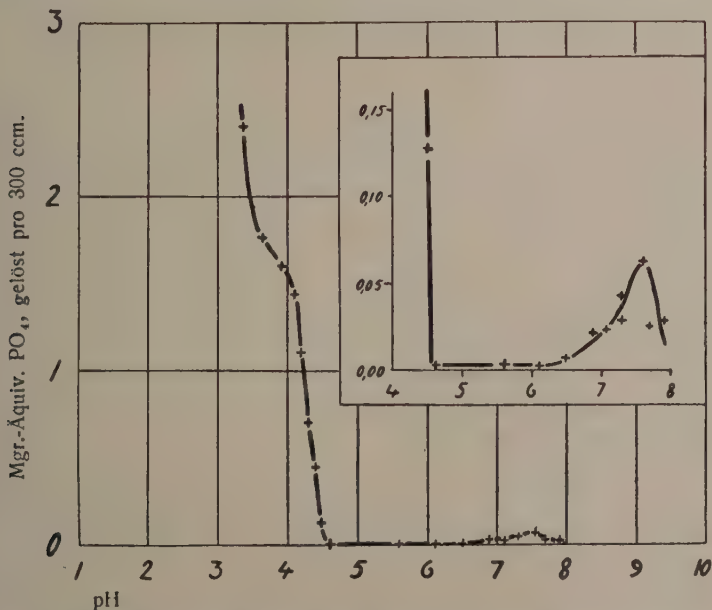


Fig. 14. Die Löslichkeit von PO₄ bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von sowohl Mg als Al vorhanden ist (Serie 14).

(Opløseligheten av PO₄ ved vekslende pH når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av såvel Mg som Al, serie 14).

graphisch dargestellt. Wie man sieht prägt in Serie 14 der Überschuss von Al und Mg die Fällung der Phosphorsäure in einer ganz entsprechenden Weise wie ein Überschuss von Al und Ca es in Serie 12 machte (siehe Figur 12). Von $\text{pH} = \text{ca. } 4.5$ an wird sozusagen alle Phosphorsäure gefällt und an Al gebunden sein bis der pH über $\text{ca. } 6.5$ gestiegen ist. Von nun an zeigt die Phosphorsäure die Tendenz in zunehmender Menge sich zu lösen, je nachdem der pH -Wert weiter steigt. Dies ist mit den Resultaten übereinstimmend, die hervorkamen, wenn ein mässiger Überschuss von Al auf die Phosphorsäure einwirkte (siehe Serie 8 a und Figur 8 a). Sobald aber der pH -Wert über $\text{ca. } 7.3$ steigt (vergl. Serie 13 und Figur 13) muss man erwarten, dass früher oder später so viel Phosphorsäure sich gelöst hat, dass das Löslichkeitsprodukt des Mg-Phosphats erreicht wird, und von nun an beginnt die gelöste Phosphorsäure wieder gefällt zu werden, und dann als Mg-Phosphat. Figur 14 zeigt, dass diese Fällung bei $\text{pH} = \text{ca. } 7.5$ anfängt.

Schon wenn ein mässiger Überschuss von Mg und Al vorhanden ist, wird daher die Phosphorsäure oberhalb $\text{pH} = 4.6$ für den aller wesentlichsten Teil gefällt sein und wird nur die Gelegenheit haben, in dem pH -Gebiet $6.5-8$ sich in kleinen Mengen zu lösen.

Übersicht über die Analysenresultate der Serien 1—14.

Die dreibasische Orthophosphorsäure bildet in wässriger Auflösung ausser undissociierten Phosphorsäuremolekülen Dihydrophosphat-, Hydrophosphat- und Anhydrophosphat-Ionen. In einer verdünnten, wässrigen Auflösung ist das Mengenverhältnis zwischen jeder einzelnen Ionenart und der undissociierten Säuremenge durch die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure und den pH -Wert der Auflösung bestimmt. Ist daher die Totalkonzentration bekannt, dann lässt sich die Konzentration z. B. für das Hydrophosphation leicht berechnen.

Werden einer solchen wässrigen Phosphorsäurelösung Kationen als Metallhydroxyde oder Salze zugesetzt, dann wird die Phosphorsäure anfangen gefällt zu werden, sobald das Löslichkeitsprodukt erreicht und überschritten wird für das Metallphosphat, das hier die Möglichkeit hat gebildet zu werden und übrigens als solches bestehen kann. Die drei verschiedenen Phosphationen sind hierunter als Anionen verschiedener Säuren zu betrachten, und bildet deshalb eines von denen ein beständiges Salz, dann wird dies anfangen gefällt zu werden, sobald die Konzentration des Anions einen gewissen Wert erreicht hat, der mit der Konzentration

des betreffenden Metallions zusammen eine Überschreitung des Löslichkeitsprodukt-Wertes des Salzes bedingt. Wieweit das Metallphosphat aus einer verdünnten, wässrigen Auflösung gefällt werden soll, wird daher durch den pH-Wert der Auflösung bestimmt sein (in der Voraussetzung, dass der Löslichkeitsprodukt-Wert sonst erreicht werden kann).

Da das Anhydrophosphation das Anion einer äusserst schwachen Säure ist ($K_3 = 2.7 \cdot 10^{-12}$), so wird es im allgemeinen nicht mit den Kationen von schwachen und sehr schwachen Basen reagieren können und Anhydrophosphate bilden, wenn das Löslichkeitsprodukt eines solchen Salzes nicht ausserordentlich klein ist (das Salz ist also sozusagen unlöslich) und ausserdem die Anionenkonzentration so gross, dass die Kationenkonzentration klein verbleiben kann, und doch nicht gross genug dazu, eine Fällung des Kations als Hydroxyd, bei dem pH-Wert der in der Auflösung herrscht, verursachen zu können. Es hat sich dann auch gezeigt, dass eine Reihe von schwachen Kationbasen Hydroxyphosphate bilden, wenn sie als Chloride oder Sulfate mit einer Natriumanhydrophosphatlösung titriert werden (Britton 1927). Erst wenn die Basen so stark wie die Mg- und Ca-Hydroxyde werden, können sie im allgemeinen beständige Anhydrophosphate bilden.

In den oben S. 15—70 besprochenen Versuchsserien wurden Untersuchungen über die Fällung der Phosphorsäure bei wechselndem pH-Wert vorgenommen, wenn sie mit den Basen zusammen vorkam, die der Erdboden im allgemeinen in grösserer oder kleinerer Menge enthält, nämlich Fe, Al, Ca und Mg. Ein Teil der Versuchsserien enthielt die Phosphorsäure und die Base in äquivalenten und ausserdem relativ kleinen Konzentrationen (die Serien Nr. 2, 6, 10, 13), wodurch es erlangt wurde, dass die Fällung in einer verdünnten, wässrigen Auflösung stattfand, wo die Menge der reagierenden Anionen und Kationen innerhalb eines verhältnismässig kleinen Konzentrationsgebietes variierte. Das pH-Gebiet, wo die Fällung stattfand, kann folglich als charakteristisch für die Fällung in verdünnten Auflösungen angesehen werden. Wechselt aber die Konzentration des Anions oder Kations zu viel, dann wird dies auf den pH-Wert, bei welchem die Fällung beginnt, merkbar einwirken, was man leicht m. H. der Gleichungen des Löslichkeitsproduktes des Salzes und der Dissoziation der entsprechenden Phosphorsäure konstatieren kann.

Indessen kommen im allgemeinen im Erdboden bedeutende Mengen von Fe- und Al-Hydroxyden in kolloidalem Zustand vor, wie auch verschiedene Bodenarten ziemlich inhaltreich an Ca- und Mg-Salzen sein können, oder man führt seinen Böden Kalk zu. Im Verhältnis zu dem Inhalt des Bodens von wasser-

löslichen phosphorsauren Salzen oder von zugeführtem Superphosphat sind dann die obengenannten Metallbasen oft in grossem Überschuss vorhanden. Um zu untersuchen, wie die Fällung und die Bindung der Phosphorsäure stattfinden wenn ein Überschuss von diesen Basen vorhanden ist, wurden die Versuchsserien Nr. 3, 8, 9, 11, 12 und 14 angestellt, wo die Flüssigkeitsmischung entweder einen mässigen oder einen bedeutenden Überschuss von der betreffenden Base enthielt. Die Resultate dieser Versuche sind von Interesse sowohl für die Fällung der Phosphorsäure (das Anion) aus einer wässrigen Auflösung mit einem Überschuss von dem betreffenden Fällungsmittel (Kation) als für die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden. Wir wollen deshalb unten ganz kurz die Resultate zusammenfassen, die aus den Versuchen in den Serien 1—14 hervorgehen und sie dazu benutzen ein Bild davon zu geben, wie man sich denken kann, dass die Phosphorsäure im Erdboden gebunden wird.

Es ist eine mit der Phosphorsäure äquivalente Menge der Base vorhanden.

Wenn Ferri-Ionen vorhanden sind (Tabelle 2, Figur 2) wird die Phosphorsäure im allgemeinen nicht anfangen als Ferriphosphat gefällt zu werden, ehe der pH über den Wert 1.2 steigt, und sie wird bei einer Reaktion, dem pH-Wert \approx ca. 2.2 entsprechend, am wenigsten löslich sein. In der wässrigen Phase können dann 0.423 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst vorkommen. Bei weniger sauren Verhältnissen als die, welche dem pH \approx 2.2 entsprechen, wird das gefällte Phosphat in zunehmendem Grade mit steigendem pH-Wert hydrolysiert werden: Es wird in mehr und mehr basische Verbindungen überführt, gleichzeitig damit, dass Phosphationen freigemacht werden und sich lösen. Bei einem genügend hohen pH-Wert (der wahrscheinlich bei ca. 9 liegt, siehe Figur 2) wird all gefälltes Ferriphosphat in gefälltes Ferrihydroxyd und gelöste Phosphorsäure hydrolysiert sein.

Sind Aluminium-Ionen vorhanden (Tabelle 6, Fig. 6) wird die Phosphorsäure anfangen als Al-Phosphat gefällt zu werden, wenn der pH über den Wert ca. 2.7 steigt. Die Phosphorsäure wird bei einem pH \approx 3.7 am wenigsten löslich sein. In der wässrigen Phase können dann 1.15 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst vorkommen. Je nachdem der pH-Wert steigt und sich mehr und mehr von 3.7 entfernt, wird das gefällte Aluminiumphosphat hydrolysiert werden und in mehr und mehr basische Verbindungen übergehen, gleichzeitig damit, dass Phosphorsäure freigemacht wird und sich löst. Dieser Prozess setzt mit weiter steigendem pH-Wert fort. Indessen wird auch eine andere Reaktion beginnen, wenn der pH-Wert bis zu ca. 7.5 gestiegen ist, d. h. bevor all gefälltes Aluminiumphosphat in

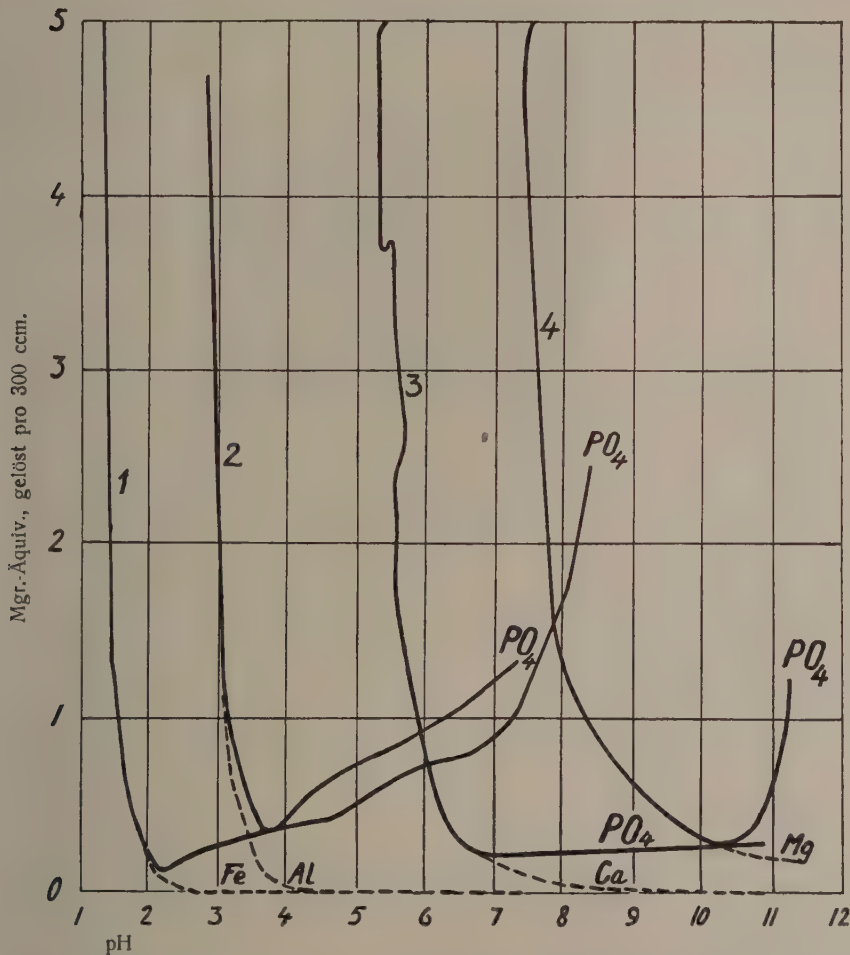


Fig. 15. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn eine äquivalente Basenmenge vorhanden ist:

Kurve 1: Fe ist vorhanden (Serie 2, Fig. 2)

" 2: Al " " (" 6, " 6)

" 3: Ca " " (" 10, " 10)

" 4: Mg " " (" 13, " 13)

(Oploseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede en ekvivalent mengde base:

Kurve 1: Fe er tilstede (serie 2, fig. 2)

" 2: Al " " (" 6, " 6)

" 3: Ca " " (" 10, " 10)

" 4: Mg " " (" 13, " 13)

(gefälltes) Al-Hydroxyd und (gelöste) Phosphorsäure hydrolysiert worden ist (siehe Figur 6): Oberhalb $\text{pH} = \text{ca. } 7.5$ fängt das gefällte Aluminiumhydroxyd an als Aluminat-Ionen sich zu lösen (siehe die Serien 4–5 und die Figuren 4–5). Das gefällte Aluminiumphosphat wird daher bei einem genügend hohen pH-Wert wieder ganz gelöst vorkommen können, und dann als Phosphat- und Aluminat-Ionen.

Sind Kalzium-Ionen in der Auflösung vorhanden, dann wird die Phosphorsäure im allgemeinen erst anfangen als Ca-Phosphat gefällt zu werden, wenn die Auflösung schwach sauer wird, einem $\text{pH} = \text{ca. } 5.3$ entsprechend (Tabelle 10 und Figur 10). Die Phosphorsäure wird auf der sauren Seite des Neutralpunktes, bei $\text{pH} = \text{ca. } 6.6$, am wenigsten löslich sein. Dann werden 0.7 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst vorkommen können (Fig. 10). Je nachdem der pH-Wert von 6.6 und aufwärts steigt, wird nur ein sehr schwaches Zunehmen in der gelösten Phosphorsäuremenge geschehen, die bei $\text{pH} = 10.9$ bis zu 1.0 Mgr.-Äquiv. pro Liter zugenommen hat.

Bei $\text{pH} = 5.3$ wird eine Mischung von Ca-Hydrophosphat und -Anhydrophosphat gefällt. Je nachdem aber der pH-Wert steigt, wird der gefällte Niederschlag mehr und mehr basisch. Das Hydroxyphosphat, „Hydroxyapatit“, kann bestehen und mit Flüssigkeitsphasen in Gleichgewicht sein, deren $\text{pH} > \text{ca. } 5.6$ ist. Die Überführung des gefällten Phosphats in „Hydroxyapatit“ wird mit steigendem pH beschleunigt und erklärt, warum oberhalb $\text{pH} = \text{ca. } 9$ kein Kalzium mehr in der Flüssigkeitsphase gelöst vorkommt. (Fig. 10).

Wenn Magnesium-Ionen in der Auflösung vorhanden sind, dann wird die Phosphorsäure im allgemeinen erst oberhalb des Neutralpunktes als Magnesiumphosphat gefällt werden. Aus Serie 13 und Figur 13 geht hervor, dass die Fällung bei $\text{pH} = \text{ca. } 7.4$ beginnt, und die Phosphorsäure wird bei $\text{pH} = \text{ca. } 10.3$ am wenigsten löslich sein. Dann werden ca. 0.9 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst vorkommen können. Steigt der pH-Wert über 10.3 wird das gefällte Magnesiumphosphat hydrolysiert und Phosphorsäure wird sich schnell lösen, je nachdem der pH-Wert weiter steigt. Dass die Phosphorsäure sich gleich oberhalb $\text{pH} = 11$ so schnell löst, ist zu einem grossen Teil zu verdanken, dass die gelösten Mg-Ionen bei diesem pH-Wert als Magnesiumhydroxyd gefällt werden.

In Figur 15 sind die Löslichkeitskurven der Figuren 2, 6, 10 und 13 zusammengestellt. Es geht aus dieser Figur hervor, dass, wenn nur eine mit der Phosphorsäure äquivalente Menge einer der Basen Fe, Al, Ca und Mg vorhanden ist, dann wird überall in der pH-Skala verhältnismässig bedeutende Mengen gelöster Phosphorsäure vorkommen können.

Es ist ein Überschuss der Base vorhanden.

Wenn ein Überschuss jeder einzelnen der vorangenannten Basen im Verhältnis zu der Phosphorsäuremenge vorhanden ist, dann wird die Fällung der Phosphorsäure nicht nur weit mehr umfassend verlaufen, sondern auch ihre Bindung an die verschiedenen Basen wird in einer anderen Weise in der pH-Skala vor sich gehen, als wenn von jeder der Basen nur eine für die Bildung eines Anhydrophosphats äquivalente Menge vorhanden ist. Bei den früher besprochenen Versuchen in den Serien 3 a, 8 a, 11, 12 und 14 wurde ein mässiger Basenüberschuss benutzt, ungefähr das dreifache von der Basenmenge die notwendig war, um die Phosphorsäure in Anhydrophosphat zu überführen. In den Serien 3 b und 9 wurde ein grosser Überschuss der Base benutzt.

Wenn ein mässiger Überschuss von Ferri-Ionen vorhanden ist (Serie 3 a, Fig. 3 a), wird sozusagen alle Phosphorsäure in dem pH-Gebiete 3—4 gefällt sein, indem die wässrige Phase hier nur ca. 0.01 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst enthält. Die Verhältnisse deuten also daran, dass die basischen Phosphate, die gebildet werden wenn ein mässiger Überschuss von Fe vorhanden ist, die sind in wässrigen Auflösungen mit einem $\text{pH} = 3-4$ sehr schwer löslich. Steigt indessen der pH-Wert über 4, dann werden diese gefällte Phosphate hydrolysiert und zunehmende Mengen der Phosphorsäure lösen sich. Wenn der pH-Wert genügend gross wird (ca. oder gut 9, Figur 3 a), dann kann alle Phosphorsäure in Lösung gebracht werden, gleichzeitig damit, dass das Eisen des basischen Phosphats in (gefälltes) Hydroxyd überführt wird.

Bei einem mässigen Überschuss von Aluminium-Ionen (Serie 8 a—b, Fig. 8 a—b) wird bedeutendes von Phosphorsäure in Lösung sein können bis der pH-Wert zu ca. 4.5 gestiegen ist. In dem pH-Gebiet 4.5—6.5 aber ist sozusagen alle Phosphorsäure als ein basisches Aluminiumphosphat gefällt, und die Fällung zeigt sich besonders sehr umfassend in dem pH-Gebiet 5—6, wo die wässrige Phase weniger als 0.003 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst enthält. Steigt der pH-Wert über 6, dann fangen merkbare Mengen von Phosphorsäure an sich zu lösen, und bei einem genügend hohen pH-Wert kann es erreicht werden, das gefällte basische Aluminiumphosphat zu hydrolysieren und die Phosphorsäure in Lösung zu bringen (Fig. 8 b).

Selbst ein mässig grosser Überschuss von Aluminiumhydroxyd wird also eine sozusagen vollständige Fällung der Phosphorsäure in dem pH-Gebiete 4.5—6.5 bewirken können (Figur 8 a).

Bei der Behandlung der Serien 7—8 wurde besprochen, dass je grösser die Menge der Sesquioxyd-Kolloide war, die die Gelegenheit erhielt mit der gelösten Phosphorsäure in Berührung zu kommen, desto mehr umfassend war die Bindung, (die „Adsorption“).

Kommt indessen dieser Al-Hydroxydüberschuss, wenn er mit der Phosphorsäure reagiert, in mehr grobdisperssem Zustand vor, dann wird man ein etwas weniger ausgeprägtes Vermögen beobachten können, die Phosphorsäure in dem pH-Gebiete 4.5—6 zu binden und auch wenn der pH-Wert über 6 steigt (Figur 8 b, siehe auch die punktierte Kurve 2 in Figur 16). Für die pH-Werte, die in dem Gebiete 4.5—6 liegen, ist doch die Bindung der Phosphorsäure noch immer sehr umfassend, indem hier weniger als 0.01 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter in Lösung vorkommen. Sobald aber der pH-Wert über 6 steigt, wird beobachtet, dass die gefällten, basischen Phosphate verhältnismässig schnell hydrolysiert werden und Phosphorsäure sich löst, so dass schon bei $\text{pH} = 6.4$ (Tabelle 8 b, Nr. 9) 0.17 Mgr.-Äquiv. pro Liter gelöst gefunden werden. Wenn daher das Aluminiumhydroxyd grobdispers vorkommt, wird bedeutendes von diesem darin verhindert werden mit der Phosphorsäure zu reagieren, und unter diesen Bedingungen werden weniger basische und leichter hydrolysierbare Phosphate gebildet.

Für die Fällung der Phosphorsäure als Ca-Phosphat, wenn ein mässiger Überschuss von Al vorhanden ist, haben diese Verhältnisse — die Menge und der Dispersitätsgrad, m. a. W. das Reaktionsvermögen des Al-Hydroxyds — grosse Bedeutung, indem ein mässiger Überschuss von Kalzium-Ionen im allgemeinen eine umfassende Fällung der Phosphorsäure als Ca-Phosphat bewirken wird, schon wenn der pH-Wert bis zu ca. 5.5 gestiegen ist (Serie 11, Fig 11), wenn keines oder nur verhältnismässig wenig Al vorhanden ist (Fig. 6). Wenn aber ein mässiger Überschuss von Aluminiumhydroxyd vorhanden ist, wird dies die Phosphorsäure innerhalb des pH-Gebietes 5—6 ungefähr unlöslich machen, und erst wenn der pH-Wert über 6 steigt, wird Phosphorsäure durch Hydrolyse freigemacht werden können und sich lösen. Ist daher ausser Ca auch Al in mässigem Überschuss vorhanden (Serie 12, Fig. 12), so wird in der wässerigen Phase nur unterhalb $\text{pH} = 4.5$ bedeutendes von Phosphorsäure gelöst sein, oberhalb dieses pH-Wertes aber wird sozusagen alle Phosphorsäure gefällt vorkommen. Besonders gilt dies dem Gebiete 5—6.3, wenn aber der pH-Wert weiter steigt, werden merkbare Mengen des gefällten, basischen Aluminiumphosphats hydrolysiert, und Phosphorsäure löst sich, wird aber jetzt als Kalziumphosphat aufs neue gefällt werden können (vergl. die Figuren 8 a—b mit der Figur 12). Diese Fällung der Phosphorsäure

als Ca-Phosphat macht sich erst bei alkalischer Reaktion besonders umfassend geltend, und deshalb kann in dem pH-Gebiete 6.5—7.5 etwas Phosphorsäure in Lösung existieren, ob auch ein mässiger Überschuss von sowohl Al als Ca vorhanden ist: So wurden hier durchschnittlich ca. 0.01 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro Liter gelöst gefunden.

Ganz ähnlich werden die Verhältnisse, wenn ausser Al auch Magnesium in mässigem Überschuss (Fig. 14) vorhanden ist. Auch hier bewirkt das Aluminiumhydroxyd in dem pH-Gebiet 4.5—6.5 eine sehr starke Bindung der Phosphorsäure. Da das Magnesium erst, wenn der pH-Wert über 7 gestiegen ist (Fig. 13), eine Fällung der Phosphorsäure bewirkt, so wird durch Hydrolyse des basischen Aluminiumphosphats bedeutende Phosphorsäure sich lösen können, je nachdem der pH von 6.5 und weiter aufwärts steigt, und erst bei $\text{pH} = \text{ca. } 7.5$ scheint es so viel gelöst worden zu sein (ca. 0.2 Mgr.-Äquiv. pro Liter), dass das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumphosphats überschritten wird, wodurch die Phosphorsäure wieder anfängt gefällt zu werden.

Wenn ein mässiger Überschuss von sowohl Fe, Al, Ca als Mg vorhanden ist, siehe Figur 16, wo die Kurven von den Figuren 3, 8 a, 8 b, 12 und 14 zusammengestellt sind, so wird also eine sehr umfassende Bindung der Phosphorsäure bei allen pH-Werten oberhalb 2.9 stattfinden können: In dem pH-Gebiete 3—4 bewirkt ein Überschuss von Eisenhydroxyd, dass die wässrige Phase weniger als 0.01 Mgr.-Äquiv. der Phosphorsäure pro Liter gelöst enthält. In dem Gebiete 4.5—6.5 bewirkt ein Überschuss von Aluminiumhydroxyd dasselbe, und besonders in dem Gebiete 5—6 ist die Fällung so vollständig, dass weniger als 0.003 Mgr.-Äquiv. der Phosphorsäure pro Liter gelöst vorkommen. Für die pH-Werte 6.5—10.5 wird ein Überschuss von Kalzium verursachen, dass im allgemeinen weniger als 0.01 Mgr.-Äquiv. der Phosphorsäure pro Liter gelöst gefunden werden. Und ein Überschuss von Mg wird auch eine sehr umfassende Bindung der Phosphorsäure verursachen, wenn der pH-Wert über ca. 8 steigt.

Figur 16 zeigt, dass es für pH-Werte grösser als 2.9 nur 2 verhältnismässig kleine Gebiete sind, wo — unter den obengenannten Bedingungen — gelöste Phosphorsäure in ein wenig grösseren Mengen als 0.01 Mgr.-Äquiv. pro Liter vorkommen kann, nämlich in den pH-Gebieten ca. 3.9—4.5 und ca. 6.7—7.3. In dem erstgenannten Gebiete kommen im allgemeinen nicht über 0.1 Mgr.-Äquiv. pro Liter gelöst vor. Wie aber aus Figur 16 hervorgeht, wird sich, bei einem pH-Wert von ca. 4.3 an, wahrscheinlich auch ein wenig mehr Phosphorsäure lösen können, aber kaum mehr als ca. 0.2 Mgr.-Äquiv. pro Liter. In dem

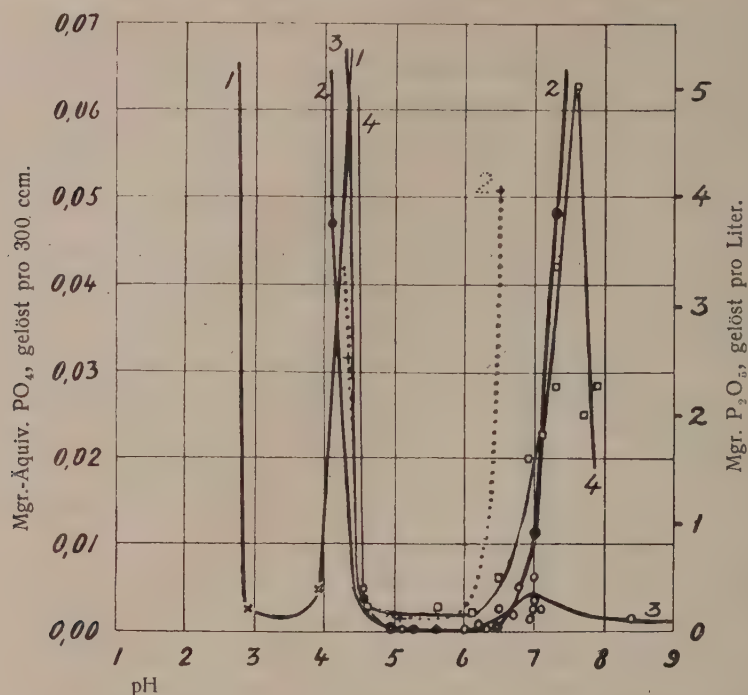


Fig. 16. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss der Base vorhanden ist:

- Kurve 1: Fe ist vorhanden (Serie 3 a, Fig. 3 a)
 „ 2: Al „ „ („ 8 a, „ 8 a)
 „ 2: (punktiert): Al ist vorhanden (Serie 8 b, Fig. 8 b)
 „ 3: Al und Ca sind vorhanden (Serie 12, Fig. 12)
 „ 4: Al - Mg „ „ („ 14, „ 14)

(Oploseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av basen:

- Kurve 1: Fe er tilstede (serie 3 a, fig. 3 a)
 „ 2: Al „ „ („ 8 a, „ 8 a)
 „ 2: (punktert): Al er tilstede (serie 8 b, fig. 8 b)
 „ 3: Al og Ca er tilstede (serie 12, fig. 12)
 „ 4: Al og Mg „ „ („ 14, „ 14)

letztenannten Gebiete, $\text{pH} = 6.7-7.3$, sorgt das Kalzium dafür, dass nicht mehr als ca. 0.013 Mgr.-Äquiv. pro Liter gelöst werden. (Nur in 2 Fällen, siehe Tabelle 12 Nr. 15 und 21, wurden ein wenig grössere Mengen gefunden, aber nicht über 0.02 Mgr.-Äquiv. pro Liter).

Wenn man sich nun erinnert, dass ein Gebiet von 0.1—0.001 Mgr.-Äquiv. PO_4 einem Gebiet von 2.4—0.024 Mgr. P_2O_5 entspricht, dann geht hervor, dass die oben nachgewiesenen Löslichkeitsverhältnisse Phosphorsäuremengen angeben,

die eben in dem Konzentrationsgebiete liegen, wo die Phosphorsäure im allgemeinen im Bodenwasser gelöst vorkommt (siehe S. 8).

Wenn also ein mässiger Überschuss der Basen Fe, Al, Ca und Mg vorhanden ist, dann wird die Löslichkeit der Phosphorsäure in wässrigen Auflösungen von wechselndem pH nicht nur äusserst klein sein, sondern die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen eben denen, die in dem Erdboden vorkommen.

Zwei der genannten Basen, nämlich Fe und Al, kommen gewöhnlich in bedeutenden Mengen als gefällttes Hydroxyd im Erdboden vor. Im Verhältnis zu dem Inhalt des Erdbodens von wasserlöslichen Phosphaten oder der Menge von zugeführter Phosphatdüngung sind sie dann in grossem Überschuss vorhanden. Wie die Phosphorsäure gebunden wird, wenn ein bedeutender Überschuss von den Sesquioxiden vorhanden ist, geht aus den Serien 3 b und 9 hervor. Hier wurde ein Basenüberschuss benutzt, ungefähr 14—15 Mal der Basenmenge, die notwendig war, um die zugesetzte Phosphorsäuremenge in das entsprechende Anhydrophosphat zu überführen.

Wenn ein bedeutender Überschuss von Fe vorhanden ist (Fig. 3 b), wird sozusagen jede Spur der Phosphorsäure innerhalb des pH-Gebietes 4—7.5 gebunden werden. Bei $\text{pH} = 7.5$ sind nur 0.0025 Mgr.-Äquiv. pro Liter gelöst, und selbst bei $\text{pH} = 8.3$ nur ca. 0.015 Mgr.-Äquiv.

Wenn ein bedeutender Überschuss von Al vorhanden ist (Fig. 9), wird sozusagen alle Phosphorsäure in dem pH-Gebiete 5—7.5 gefällt, und erst wenn der pH-Wert sich 8 nähert, fängt ein wenig Phosphorsäure an sich zu lösen.

Ein grosser Überschuss von Sesquioxiden bindet also die Phosphorsäure sehr stark innerhalb des ganzen pH-Gebietes, das für die meisten Bodentypen charakteristisch ist.

Im Lichte der obenstehenden Resultate (vergl. die Figuren 15, 16, 3 b und 9) wird es von Interesse sein ein wenig näher zu beschauen, wie die Verhältnisse im Erdboden vorliegen und auch die Erfahrungen zu betrachten, die man hier gewonnen hat mit Rücksicht auf das Bindungsvermögen des Bodens zugeführten Phosphaten gegenüber und das Vermögen der Pflanzen sich diese gütlich zu tun, bevor eine weitere Diskussion der Resultate der Versuchsserien 1—14 vorgenommen wird.

Allgemeine Betrachtungen über die Verhältnisse im Erdboden.

Die Pflanzen können sich, wie bekannt, nur die wasserlöslichen Orthophosphate gütlich tun. Da die kristallinen Phosphatminerale des Bodens im allgemeinen überaus langsam von dem Bodenwasser angegriffen werden, können sie nicht in der relativ kurzen Vegetationsperiode in genügendem Grade von den Pflanzen ausgenutzt d. h. als Düngungsmittel benutzt werden, müssen aber in diesem Falle erst in wasserlösliche Form überführt werden. (In dieser Verbindung können die von Barthel (1923) besprochenen Untersuchungen von Lipman, Waksman und Joffe über die Fähigkeit der Schwefelbakterien Rohphosphate ausnutzbar zu machen, genannt werden. Gewisse von diesen Bakterien haben eine optimale Wirksamkeit bei pH-Werten = 3—4 und können, trotz passender Puffer, den pH-Wert des Mediums ganz herab bis (oder sogar unter) 1 bringen).

Die Phosphorsäure, die von den Organismen des Erdbodens aufgenommen wird, stammt daher hauptsächlich aus den von den Mikroorganismen zersetzten organischen (und anorganischen) phosphorhaltigen Verbindungen, und aus den zugeführten wasserlöslichen Phosphatdüngstoffen. Das gewöhnlichste Phosphorsäuredüngungsmittel ist Ca-Superphosphat. Ausser Kalziumdihydrophosphat (und Phosphorsäure) enthält dies Kalziumsulfat und Wasser. Sobald das Superphosphat in den Boden kommt, wird es unlöslich. Man nimmt im allgemeinen an, dass es zweierlei Reaktionen sind, die eintreten können und dies besorgen: Entweder wird das wasserlösliche Ca-Dihydrophosphat in ein unlösliches Ca-Phosphat überführt, oder die Phosphorsäure wird von den Sesquioxiden des Erdbodens gebunden.

Sowohl für die Pflanzen als für die Mikroorganismen ist es jetzt mit Rücksicht auf die Phosphorsäureernährung von Bedeutung, sowohl dass der Boden einen genügenden Vorrat ausnutzbarer Orthophosphate enthält, als dass diese — je nachdem gelöste Phosphorsäure durch biologische Wirksamkeit oder Sickerwasser entfernt wird — mit solch einer Schnelligkeit und in solch einer Menge sich lösen,

dass die Forderung der sich da befindlichen Organismen zufrieden gestellt wird. Die Phosphorsäuremenge, die im Bodenwasser gelöst vorkommt, ist, wie auf S. 8 genannt, sehr klein und übersteigt selten 1—2 Mgr. P_2O_5 pro Liter (Russell 1927). Eine Reihe Versuche mit Wasserkulturen haben indessen gezeigt, dass eine Konzentration von diesem Grösseorden für die Pflanzen genügt, sofern nur neue Phosphorsäuremengen so schnell gelöst werden, dass sie die Menge ersetzen können, die von den Organismen entfernt wird. In Böden, die gutes Pflanzenwachstum ermöglichen, ist dies eben der Fall (Russell l. c.). Sinkt indessen die Konzentration unter ca. 0.05 Mgr. pro Liter Bodenlösung herab, dann werden im allgemeinen die Verhältnisse für die Pflanzen kritisch. Hier ist indessen ein gewisser Unterschied zwischen den verschiedenen Pflanzen in ihrem Vermögen die kleinsten Phosphorsäuremengen aufzunehmen (v. Wrangel 1926). Die Grenze variiert deshalb mit den Pflanzenarten.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass der Düngungswert eines Phosphates von der Beschaffenheit des Erdbodens stark abhängig ist, d. h. das Vermögen der Böden Phosphate zu binden kann sehr viel variieren. Die allgemeine Erfahrung ist, dass, wenn eine Bodenart mit einer wässerigen Elektrolytlösung, z. B. mit dem Bodenwasser, in Berührung kommt, dann ist es nur ein Teil der Bodenart, der deutliches Reaktionsvermögen zeigt, d. h. ist zu „Adsorption“ und Ionen-Austausch imstande. Dieser Teil ist das feindisperse (kolloidale) Material der Bodenart, das sogenannte „adsorbierende Bodenkomplex“. Die anorganischen Bestandteile des Komplexes werden bekanntlich das „Aluminiumsilikat-Komplex“ (oder den Zeolit-Teil der Bodenart) genannt, die organischen Bestandteile werden das „Humat-Komplex“ genannt. (Siehe z. B. Gedroiz 1926). Das feindisperse Material ist daher der Sitz der meisten von den physisch-chemischen Eigenschaften der Bodenart, und ist somit von fundamentaler Bedeutung sowohl für die Umsetzungsverhältnisse im Boden als für die Bodenorganismen. Das grobdisperse Material der Bodenart wird vor allen Dingen dadurch charakterisiert, keine solche Eigenschaften zu zeigen, d. h. der chemische Aufbau und die chemischen Eigenschaften dieses Materiales machen sich nicht (merkbar) geltend. Es untergeht daher auch keine merkbare Änderung, selbst in ziemlich langen Zeiträumen. Es hat aber Bedeutung für den physischen Zustand des Erdbodens (das Wasserbindungsvermögen, die Durchlüftung u. dergl.), und ist dadurch indirekt von grosser Wichtigkeit für die Umsetzungsverhältnisse im Erdboden.

Sowohl das grobdisperse Material als das adsorbierende Kolloidkomplex des Erdbodens sind daher Faktoren von grösster Wichtigkeit nicht nur für den totalen

Inhalt des Bodens von Pflanzennahrungsstoffen, sondern ebensoviel für die Freimachung dieser Stoffe und ihre Überführung in das Bodenwasser, so dass sie von den Pflanzen und den Mikroorganismen aufgenommen werden können. Fehlt der Bodenart ein adsorbierendes Gel-Komplex oder dies ist zu schwach entwickelt, dann werden sowohl die verwitterten, als die als Düngung zugeführten Nahrungssalze in humiden Klimaten schnell ausgewaschen werden können, und die Pflanzen erhalten dann nicht die Gelegenheit sie in genügendem Grade auszunutzen. Ist auf der anderen Seite das Gel-Komplex vorhanden, aber einseitig aufgebaut oder zu mächtig entwickelt, dann wird es gewisse Nahrungsstoffe z. B. das Phosphation so stark binden können, dass diese mit Vorteil nicht ausgenutzt werden können (vergl. die Versuchsergebnisse oben S. 15—79 und die Figuren 15, 16, 3 b und 9). In diesem Falle wird ein an Nahrungsstoffen relativ reicher Erdboden sich weniger günstig zeigen können, während einer, der an diesen verhältnismässig arm ist, gutes Pflanzenwachstum gibt, sofern hier nur ein günstiges Verhältnis zwischen den grob- und feindispersen Bestandteilen des Erdbodens besteht, und diese letzten nicht zu einseitig aufgebaut sind. Dann werden die Mikroorganismen und die Pflanzen gute Lebensbedingungen erhalten können, sofern die Reaktionsverhältnisse sonst günstig anliegen.

In diese Verhältnisse regulierend eingreifen und dafür sorgen zu können, dass das adsorbierende Bodenkörper eine für die Mikroorganismen und die Pflanzen günstige Zusammensetzung erhält, ist daher eine von den wichtigsten zukünftigen Aufgaben der Bodenforschung (vergl. S. 94 u. flg.).

Schon Seissl hat nachgewiesen (Ramann 1911, S. 252), dass in humiden Klimaten die Hauptmenge der Phosphorsäure in dem Feinpartikelteil der Bodenarten gefunden wird. Neulich hat auch Gericke (1928) nachgewiesen, dass, wenn auch die Phosphorsäure in allen Bodenfraktionen vorkommen kann, dann ist sie doch hauptsächlich in der Fraktion zu finden, wo die Partikeln kleiner als 0.2 mm sind. Diese Bodenfraktion umfasst so die Feinpartikeln, und die Eigenschaften, die diese besitzen, sind daher von besonderer Bedeutung für sowohl die Bindung der zugeführten Phosphorsäuredüngung als für die Freimachung der im Boden gebundenen Phosphorsäure.

Die Feinpartikeln des Bodens haben, wie bekannt, ihren Ursprung teils in verwitterten Mineralpartikeln, teils in organischen Stoffen, die durch die Photosynthese der Pflanzen gebildet wurden, die aber durch Zersetzung und Umsetzung nach und nach in Humus überführt worden sind. Durch die hydrolysierende

Einwirkung des Sickerwassers (und durch die biologische Produktion von CO_2 , HNO_3 , H_2SO_4 im Erdboden, wodurch der meiste Teil der Anionen der Bodenlösung von biologischem Ursprung wird) werden sowohl Wasserstoff- als Hydroxyl-Ionen zugeführt. Diese haben die Gelegenheit dazu mit den entsprechend geladenen Ionen im Kristallgitter der Mineralpartikeln ausgetauscht zu werden (siehe z. B. Wiegener 1925, Müller 1928, u. a.). Nun zeigen die Mineralanalysen (siehe z. B. Georg Berg 1929), dass im allgemeinen SiO_2 im Verhältnis zu den Sesquioxiden in Überschuss ist. Bei dem Ionenaustausch im Kristallgitter (der Verwitterung) lösen sich die ionendispersen Kationen (K, Na, Ca, Mg), und im allgemeinen werden sie in humiden und semihumiden Klimaten entweder aus dem Boden gewegewaschen oder sie werden von den Mikroorganismen und den Pflanzen aufgenommen, während die kolloiddispersen Sesquioxyde zurückbleiben. Das Hauptresultat wird daher, dass im allgemeinen Feinpartikeln von acidoider Natur gebildet werden. Inwiefern die einzelne Feinpartikel einen acidoiden oder basoiden Charakter annimmt, wird durch die chemische und kristallinische Struktur des betreffenden Mineralkorns bestimmt.

Sowohl die minerogenen als die organogenen Feinpartikeln, d. h. das adsorbierende Komplex (die Bodenkolloide), zeigen im allgemeinen acidoiden Eigenschaften (siehe z. B. Odén 1927 a—b, Wiegener 1918 u. a.). Sie haben nur ein sehr schwaches Vermögen zum Anionenaustausch. Das Vermögen zum Kationenaustausch ist dagegen in ausgeprägtem Grade vorhanden. Diese Verhältnisse sind besonders von Gedroiz (1926), siehe auch die Referate von H. I. Page (1926), Hissink (1922, 1924), Wiegener (1918, 1925) u. a., untersucht worden.

Michaelis definiert den Begriff der Adsorption in folgender Weise (1922, S. 197—199, siehe auch 1925, S. 13): „Als Adsorption wird die Erscheinung definiert, wenn ein in einer Phase gelöster Stoff sich an der Grenzfläche gegen eine andere Phase anreichert, unabhängig davon, durch welche Kräfte dies geschieht. Betrifft diese Adsorption gelöste Elektrolyte, so kann die ungleiche Adsorption der positiven und negativen Ionen einen Potentialsprung an der Grenzfläche hervorrufen.“ ... „Die adsorbierenden Oberflächen können, nach ihrer Fähigkeit H^+ - oder OH^- -Ionen zu binden, in Acidoiden, Basoiden und Ampholytoide eingeteilt werden. Diese Einteilung deckt sich in der Regel mit der nach rein chemisch-konstitutiven Gesichtspunkten getroffenen Einteilung in wasserunlösliche Säuren, Basen und Ampholyte. Alle Kationen treten mehr oder weniger mit den H^+ -Ionen, alle Anionen mit den OH^- -Ionen bei der Adsorption in Konkurrenz, durch gegenseitigen Austausch von ionogenen Radikalen des Adsorbens und gelösten Ionen

entstehen die Austauschadsorptionen, die man schon fast rein nach chemischen Gesichtspunkten betrachten kann.“ Ein Acidoid ist (Michaelis l. c. S. 207) „ein nicht molekulardisperser Stoff, welcher OH'-Ionen adsorbiert, (oder H'-Ionen abdissoziiert) unter Erhaltung der negativen Ladung (oder H'-Ionen adsorbiert unter Neutralisierung seiner vorher negativen Ladung)“ „Zwischen einer echten Säure (Base, Ampholyt) und einem grobdispersen Acidoid (Basoid, Ampholytoid) bilden die kolloiden Säuren alle denkbaren Zwischenstufen. Ein Acidoid bildet durch Adsorption einer gelösten Base eine salzartige Oberflächenverbindung, die wir als Saloid bezeichnen wollen.“.

Viele der Kolloide des Erdbodens zeigen Tendenz zur Oberflächendissoziation und besitzen einen acidoiden oder basoiden Charakter, z. B. kolloidale Kieselsäure (Acidoid) und kolloidales Ferri- und Aluminium-Hydroxyd (Basoide). Man kennt aber sehr wenig die chemische Konstitution der Oberflächenparteien in der Kolloidpartikel, und es ist schwer die Wirkungen zu berechnen, die die grossen, elektrischen Ladungen eines „Kolloidions“ auf die gewöhnlichen Ionen der umgebenden Flüssigkeit haben müssen (Bjerrum 1928).

Die Annahme, dass Acidoide und Basoide im Boden vorkommen, und die dadurch folgende Deutung der Adsorptions-, Säuregrads- und Ionenaustausch-Verhältnisse, ist für ein näheres Verstehen der Erdbodenverhältnisse von der grössten Bedeutung gewesen. (Siehe die genannten Arbeiten von Michaelis, Gedroiz, Hissink, Odén, Wiegner u. a.).

Die allgemeine Erfahrung von dem Reaktionsvermögen des Bodens zugeführten Elektrolytlösungen gegenüber ist, dass der Boden in bedeutendem Grade jedes Kation einer wässrigen Auflösung von Salzen oder Basen, und gleichfalls die H'-Ionen zugesetzter Säuren, „adsorbieren“ kann. Die Kationen, die adsorbiert werden, werden hierunter mit (einer äquivalenten Menge von) anderen Kationen ausgetauscht, die früher adsorbiert gehalten wurden, die jetzt aber in die wässrige Auflösung übergehen. Die Feinpartikeln des Bodens und die hierzu adsorbierten Kationen, von welchen das H'-Ion immer einen grösseren oder kleineren Teil beiträgt, bilden folglich kolloidale Hydrosalze („Hydrosaloide“). Diese wirken auf den pH-Wert der Bodenlösung regulierend ein (es stellt sich ja Gleichgewicht zwischen den adsorbierten H'-Ionen und den H'-Ionen der Bodenlösung ein) und sie bestimmen auch die Struktur und die physisch-chemischen Eigenschaften der Bodenart (Gedroiz, Hissink, Wiegner u. a., l. c.).

Durch das Sickerwasser, die Verwitterung und besonders durch die biologischen Prozesse im Boden werden aber stets eine Reihe Säuren (CO_2 , HNO_3 ,

H_2SO_4), d. h. neue Mengen von H^+ -Ionen, zugeführt, wodurch die Gleichgewichtsverhältnisse verschoben werden: Adsorbierte Kationen tauschen sich mit den H^+ -Ionen aus, und gehen in die Bodenlösung hinüber. Hier werden sie entweder von den Pflanzen aufgenommen oder sie reagieren mit den Anionen des Bodens oder sie werden mit dem Sickerwasser weggeführt. In dieser Weise können die Saloide in ihrer Zusammensetzung mehr und mehr Änderung erleiden gleichzeitig damit, dass der pH-Wert des Bodenwassers sich auch ändert. Wenn ein genügend niedriger pH-Wert erreicht ist, wird das äussere Kristallgittergebiet der einzelnen Mineralpartikel anfangen zersetzt zu werden, und Kieselsäure und Sesquioxide dispergieren als Kolloidpartikeln von Ionen umgeben. (Gedroiz 1926, Odén 1927, Mattson 1928 c). In dieser Weise werden dann nach und nach die Mineralpartikeln mit Kolloiden überzogen, die den Sitz der Adsorptions- und Ionenaustausch-Prozesse bilden. Diese Änderungen beeinflussen unzweifelhaft die Fähigkeit der Bodenart zugeführte Phosphate zu binden.

In dieser Verbindung ist es von Interesse zu besprechen, dass V. M. Goldschmidt (1928) Laterit-Bildung in dem norwegischen Hochgebirgs-Klimat nachgewiesen hat. (Aus dem untersuchten Verwitterungsprodukt, das im Ganzen 13.8 % Al_2O_3 enthielt, lösten sich 14.0 % Al_2O_3 bei der Behandlung mit 1 %'s NaOH). Goldschmidt (l. c.) hat auch konstatiert, dass die gewöhnlichen norwegischen Lehmböden freies Aluminiumhydroxyd enthalten, und in einer Menge von ca. 1–2 Gewichtsprozenten. Es ist unzweifelhaft, dass die Gegenwart so grosser Mengen von kolloidalem Aluminiumhydroxyd bei der starken Bindung der Phosphorsäure in dem humiden Klimat Norwegens eine wichtige Rolle spielt (siehe Tabelle 8–9 und Figur 8–9). Hier kann auch genannt werden, was Olof Tamm (1924) gezeigt hat, dass bei der Bildung des glacialen Lehms sind chemische Umsetzungs- (und dann besonders Hydrolyse-) Prozesse wirksam gewesen, wodurch der Al-Inhalt des Lehms zugenommen hat, im Verhältnis zu dem Inhalt, der in der Mutter-Bergart oder in dem entsprechenden Moränen-Material zu finden ist. Auch Åsländer (1928) zeigt, dass pulverisierte, „saure“ Minerale, wie Granit u. a., durch Behandlung mit Wasser ein stark alkalisches Filtrat geben. In humiden Klimaten wird dies Filtrat mit dem Sickerwasser weggeführt, und der Boden muss sauer werden.

Von Anionen können die Bodenarten im allgemeinen nur einige ganz spezielle adsorbieren, und dann eben solche, die imstande sind mit einer oder mehreren der Basen der Bodenart schwer lösliche Verbindungen zu bilden. Alle die Anionen (z. B. das Cl^- und das NO_3^- -Ion), die nur leichtlösliche Verbindungen

mit den Basen des Bodens bilden, werden nicht (oder nur spurenweise) adsorbiert. Was speziell die Phosphorsäure betrifft ist es daher, wie schon vorher genannt, von Wichtigkeit zu untersuchen, in welchem Grade und unter welchen Bedingungen sie mit den kolloid- und ionendispersen Basen und Salzen des Erdbodens unter Bildung von schwer löslichen Verbindungen zu reagieren vermag. Es fehlt einem indessen an ganz befriedigende Methoden zur Bestimmung des Inhalts einer Bodenart von den verschiedenen „aktiven“ Kolloidbasen und Saloiden. In der letzten Zeit sind Methoden zur Bestimmung des Inhalts gewisser anorganischen Kolloide ausgearbeitet worden: So behandelt Tamm (1922) den Boden mit Ammoniumhydrooxalat um die SiO_2 - und die Sesquioxyd-Kolloide zu lösen, während Mattson (1928 d) zur Peptisierung der freivorkommenden Sesquioxydkolloide eine warme, gesättigte AlCl_3 -Lösung benutzt. Die erstgenannte Methode hat sich schon, wo sie benutzt wurde, wertvoll gezeigt (Lundblad 1924, Weis 1929), selbst wenn sie unter gewissen Bedingungen (lehmhaltigen Böden) nur ein annähernd richtiges Bild von dem Vorkommen kolloidaler Kieselsäure gibt (Weis l. c. S. 43).

Untersuchungen der späteren Jahre über die Bindung der Phosphorsäure.

Während der Jahre hat man zahlreiche Untersuchungen ausgeführt um klar zu machen, wie die Phosphorsäure im Boden zu dem Humus, der Kieselsäure, den Sesquioxiden, den Kalk- und Magnesium-Basen gebunden wird. Unten wird eine kurze Übersicht über einige der wichtigeren Resultate der Untersuchungen der späteren Jahre gegeben.

Humus und organische Verbindungen.

Sowohl organische Säuren (die durch Bakterienwirksamkeit gebildet werden) als kolloidal dispergierter Humus können verursachen, dass die anorganischen Phosphate des Bodens gelöst und ausgewaschen werden, wodurch sauer reagierende Böden an Phosphorsäure meistens arm werden (R a m a n n 1911). So wird Kalziumanhydrophosphat relativ schnell von den Humussäuren gespalten, indem das Kalzium — je nachdem es sich ins Bodenwasser löst — als Kalziumhumat gebunden wird. Die gleichzeitig freigemachte Phosphorsäure erhält dadurch die Gelegenheit, von den Sesquioxiden gebunden zu werden (K a p p e n und B o l l e n b e c h 1925), oder sie wird ausgewaschen oder von den Organismen aufgenommen.

Organisch gebundener Phosphor kommt in ganz grossen Mengen im Boden vor (siehe z. B. A u t e n 1923). Wenn die organischen Stoffe von den Mikroorganismen gespalten werden, wird der (in Lecithin, Phytin, Nuclein und den Nucleoalbuminen) gebundene Phosphor als lösliches Phosphat freigemacht. Nun erst ist er für die Mikroorganismen und die Pflanzen von Bedeutung (R u s s e l l 1927). In fruchtbarem und gedüngtem Boden wird diese freigemachte Phosphorsäure von den Organismen aufgenommen („biologische Absorption“), während sie in schlechtem oder weniger fruchtbarem Boden hauptsächlich im Boden verbleibt und an die anorganischen Basen dessen gebunden wird (S t o k l a s a 1911).

Je nachdem die organischen Stoffe oxydiert werden (z. B. mit H_2O_2), wird daher mehr und mehr Phosphorsäure freigemacht. Gleichzeitig hiermit werden auch Al und Fe frei und das Eisen wird in grossen Zügen parallel mit der Phosphorsäure freigemacht (P e t t e r s o n 1911). Hieraus schliesst P e t t e r s o n (l. c.), dass entweder sind Fe und PO_4 jeder für sich in dem organischen Stoffe gebunden, oder sie sind als Ferriphosphat vorhanden, das durch die organischen Stoffe gegen Lösung geschützt wird. P e t t e r s o n nimmt an, dass Fe- und Al-Phosphate an den unlöslichen, organischen Stoffen als ein Komplex gebunden sind, wodurch es verhindert wird, dass sie gelöst werden. T r u o g (1916) meint, dass es besonders basische Fe- und Al-Phosphate sind, die sich mit saurem Humus — und auch mit sauren Silikaten — zu „unlöslichen“ Verbindungen vereinigen können.

Man glaubt, dass die Zufuhr von Kalk diesen Prozess verhindern kann, indem der Kalk an die organischen Stoffe gebunden wird und die Menge der wasserlöslichen, organischen Verbindungen

vergrössert. Dadurch wird die Wirksamkeit der Mikroorganismen befördert, und damit die Produktion von sowohl löslichen Phosphaten als von Koh'ensäure, Ammoniak u. s. w. (Waksman 1927). Für die Mikroorganismen sind das Vorhandensein und der Zugang von löslichem Phosphat so wichtig, dass es nachgewiesen werden kann, dass die Produktion solcher Organismen mit der Assimilierbarkeit des Phosphats direkt proportional ist (Stoklasa, Christensen, Waksman). Bekommen diese Organismen daher eine reichliche Zufuhr von den übrigen, nötigen Nahrungsstoffen (besonders K, Ca, Mg, Sulfat und (Eisen)), während die Zufuhr von den Phosphaten verhältnismässig sparsam ist, dann werden diese letzten von den Mikroorganismen vollständig ausgenutzt, und die Pflanzen leiden Mangel daran. Eine reichliche aber einseitige Düngung des Bodens kann deshalb weniger erfolgreich wirken.

Die oben referierten Untersuchungen zeigen, von welcher Bedeutung es ist, dass ein günstiges Gleichgewichtsverhältnis zwischen den organogenen und mineralischen Stoffen des Erdbodens und den Mikroorganismen herrscht, damit die Phosphorsäure sich von dem vorhandenen Phosphatvorrat mit einer solchen Geschwindigkeit und in einer solchen Menge lösen kann, dass ein gutes Pflanzenwachstum im Boden ermöglicht wird.

Kieselsäure und Sesquioxyde.

Schon Gerlach (Landw. Versuchsstationen Bd. 46, 1896) hat nachgewiesen, dass die Fähigkeit des Bodens, die Phosphorsäure binden zu können, an dem Teil angeknüpft ist, der in Salzsäure gelöst wird. Böden, die mit Salzsäure ausgekocht waren, und wovon u. a. alle kolloid- und ionendisperse Sesquioxyde entfernt waren, zeigten kein Bindungsvermögen. Ramann (1911) meint, dass im Erdboden die Hauptmenge der Phosphorsäure früher oder später an die Sesquioxyde gebunden wird, und dann besonders an Fe_2O_3 . Hierdurch wird seiner Meinung nach die oft beobachtete Verbindung zwischen dem Eisen- und dem Phosphorsäure-Inhalt einer Bodenart erklärt. Übereinstimmend hiermit zeigt Wityn (1926), dass im allgemeinen mehr Phosphorsäure in sauren als in neutralen und guten Böden gefunden wird.

Es wird daher eine wichtige Aufgabe, die gebundene Phosphorsäure der sauren Böden freizumachen, damit die Mikroorganismen und Pflanzen hier gut gedeihen können (siehe näher S. 94). Ramann erwähnt (l. c.), dass unter dem Einfluss kolloidal „gelöster“ Humusstoffe werden die Boden-Phosphate gelöst und ausgewaschen, und er findet, im Gegensatz zu Wityn (l. c.), dies damit übereinstimmend, dass sauer reagierende Böden an Phosphorsäure arm sind.

Stoddard (1909) fand, dass von den untersuchten Ackerböden hatten ungefähr alle die sauer reagierenden Phosphorsäurebedürfnis. Und Weibull (Tidskrift för landtmän, 32. Aarg. 1911) zeigte, dass in Süd-Schweden der Fall ähnlich war. Hier muss man indessen zwischen dem Phosphorsäure-Inhalt einer Bodenart und ihrer Fähigkeit diesen Inhalt in Lösung zu senden, unterscheiden. So fand Christensen (1922), dass, wenn saure (kalkbedürftige) Böden mit kohlensäurehaltigem Wasser behandelt wurden, dann lösten sich nimmer grössere Mengen von Phosphorsäure. Aus alkalischen Böden (mit kleinem oder keinem Kalkbedürfnis) löste sich dagegen bei dieser Behandlung viel mehr Phosphorsäure. Zwischen den sauren und alkalischen Böden war indessen kein nachweisbarer Unterschied mit Rücksicht auf den Inhalt von salzsäurelöslicher Phosphorsäure. (Vergl. hier mit den Resultaten in Fig. 16).

Im Boden werden die durch die Verwitterung gebildeten ionendispersen Basen zuerst von dem negativ geladenen, kolloiddispersen Humus adsorbiert (Wiegner 1918). Die kolloiddispersen Sesquioxyde bilden positiv geladene Dispersoide, und diese werden mit den negativ geladenen Kieselsäuredispersoiden des Bodens reagieren können. Wenn die Ladungen der Dispersoide einander neutralisieren, werden sie als Gele gefällt. Die Fällung findet also nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen statt. Das gefällte Gel kann daher ein wechselndes Verhältnis zwischen Sesquioxyden und Kieselsäure besitzen. Diese gemischten Gele von Sesquioxyden und Kieselsäure werden als die „Austauschzeolithe“ der humiden und semihumiden Klimate bezeichnet, d. h. sie bilden die aus-

tauschfähigen Bestandteile des Bodens. Charakteristisch für die Reaktionen, die hier vor sich gehen, ist, dass sie im Grenzgebiet zwischen zwei Phasen stattfinden. Es ist daher unmöglich zwischen „Absorption“, „Adsorption“ und „chemischer“ Reaktion in diesem Grenzgebiet zu unterscheiden. Wiegner (l.c.) bezeichnet deshalb alle die Reaktionen, die hier stattfinden, als Dispersoidreaktionen.

Wenn nun die organischen Stoffe allmählich von den Mikroorganismen gespalten werden, dann werden die hieraus freigemachten anorganischen Basen von den obengenannten „Austauschzeolithen“ „adsorbiert“. Der Boden kann aber auch kolloidale Mineralpartikeln, Tonpartikeln, enthalten. Diese kommen negativ geladen vor. Und auch sie reagieren mit den übrigen kolloid- und ionendispersen Stoffen des Bodens. Wenn Ionen von dem Ton-Ultramikron abgespalten werden, dann werden die Restgitterkräfte der Al-Oberflächenionen in der Tonpartikel die komplexen und wenig hydratisierten Kieselsäureanionen anziehen und festhalten können. Es werden eben solche Anionen aus der Bodenlösung adsorbiert, die partiell dehydratisierte (d. h. schwer lösliche) Verbindungen mit den Al-Ionen in der Tonpartikel-Oberfläche bilden können (und damit die negative Ladung der Partikel vergrößern), z. B. OH-, Silikat-, Humus-, Phosphat-Anionen (Wiegner 1925).

Die gefällten Gele können auch allmählich ausgewaschen werden, indem die adsorbierten Ionen dann mit H⁺- oder OH⁻-Ionen ausgetauscht werden. Hier wirken besonders der Regen (das Sickerwasser) und die durch die Organismen produzierten Säuren ein: Mit der Zeit werden die Gele nach und nach dispergiert, und im allgemeinen wird das Aluminiumhydroxyd zuerst in den Solzustand überführt (Wiegner l.c.).

Gordon und Starkey (1921), Gordon und Wiley (1922), Gordon, Flenner und Lichtenwalner (1923) haben die adsorbierende Fähigkeit der „reinen“ Gele der Sesquioxide, samt die des Hydrogels und des Hydrosols der Kieselsäure untersucht. Während das Kieselsäurehydrogel das Phosphatradikal positiv adsorbierte, wurde es von dem Hydrosol negativ adsorbiert. Indessen zeigte das Kieselsäuregel den Kalziumhydrophosphaten gegenüber nur eine kleine Adsorptionsfähigkeit, während dagegen sowohl die Aluminiumhydroxyd- als die Ferrihydroxyd-Gele eine sehr grosse Adsorptionsfähigkeit zeigten. Die Menge, die adsorbiert wurde, war auch abhängig davon, wie viel von den Gelen die Gelegenheit erhielt, der Elektrolytlösung ausgesetzt zu werden.

Rossmann (1927) untersuchte, wie elektrodialysierter kolloidaler Ton die Phosphorsäure adsorbierte. Wenn Ca (oder Na) als Kationen vorhanden waren, dann wurde bei den pH-Werten 3–4 Maximum von Phosphorsäure adsorbiert. Lag der pH-Wert über 9, war die Adsorption sehr schwach. Rossmann zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass Fe und Al nicht die Ursache der Adsorption sein können. Denn bei pH = 3–4, wo die meiste Phosphorsäure adsorbiert wurde, sind, seiner Meinung nach, Fe und Al am meisten löslich. Dagegen nimmt er an (weil das Adsorptionsvermögen des Na-Tons abnahm, gleichzeitig damit, dass organischer Stoff sich löste), dass die organischen Bestandteile des Tons die Phosphorsäure vermutlich binden.

Britton (1927c) ist von der Auffassung, dass die Fällung der Kieselsäure im Boden ein Resultat gegenseitiger Koagulierung entgegengesetzt geladener Kolloide ist (siehe auch Wiegner (1918 und 1925), Thomas und Johnson (1923) und Mattson (1928a)). Auch er ist daher ein Gegner der Annahme von komplexen Aluminiumsilico-Säuren im Boden (vergl. Ann. Reports, 1925, 22, 203). Britton zeigt, dass die Silikatsmengen, die in der Bodenlösung bei verschiedenem pH gefunden werden, sehr klein verbleiben müssen, selbst wenn der Ca-Gehalt gross ist, indem die Kohlensäure des Bodenwassers eventuell gelöste Ca-Silikate spaltet.

Robinson und Holmes (1924) fanden, dass das Mengenverhältnis zwischen SiO₂ und (Al₂O₃ + Fe₂O₃) bei den Kolloiden im Boden sowohl die physisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide wie die der Bodenart prägte. Wo das saure und elektronegativ geladene Kieselsäurekolloid im Boden dominierte, waren im allgemeinen ein grosses Vorhandensein mono- und divalenten Kationen und eine grosse Adsorptionsfähigkeit diesen gegenüber. Wo der Boden dagegen verhältnismässig reich an Sesquioxidkolloiden war, da war der Inhalt von mono- und divalenten Kationen viel kleiner, und der Boden zeigte auch eine geringe Adsorptionsfähigkeit diesen gegenüber. Auch Anderson und Mattson (1926) heben hervor, dass die Eigenschaften der kolloi-

dalen Bodenbestandteile durch eine geringe Anzahl von Grundeigenschaften (chemische Natur, Partikel-Grösse und -Struktur) bestimmt werden, und dass das Wechseln der Eigenschaften bei den Kolloiden der verschiedenen Bodenarten dem Wechseln in den austauschbaren Basen und dem Wechseln des Mengenverhältnisses zwischen den vorhandenen Kolloiden von SiO_2 und $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ so ungefähr entspricht. (Siehe hier auch die Resultate der Untersuchungen von Gedroiz (1926), Wiegener (1918, 1925), Hissink (1924), Odén (1927) u. a.).

Mattson (1928 a) zeigt, dass innerhalb eines bestimmten pH-Gebietes bildet jedes Mengenverhältnis zwischen den SiO_2 - und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Kolloiden bei einem gewissen pH-Wert einen isoelektrischen Niederschlag. Das pH-Gebiet streckt sich von ein wenig unterhalb 5 bis zu ca. 7 hinauf, wo $\text{Al}(\text{OH})_3$ selbst isoelektrisch ist. Je näher der pH-Wert gegen 7 kommt, desto grösser muss daher das Verhältnis zwischen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und SiO_2 sein, damit sie einen isoelektrischen Niederschlag bilden können. Das Molekularverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in den isoelektrischen Niederschlägen nimmt also mit steigendem pH-Wert ab und nähert sich bei $\text{pH} = 7$ gegen Null. Etwas unterhalb dieses Wertes erreicht das Verhältnis sein Maximum, das doch nie über dem Werte 3 liegt.

Das Mengenverhältnis von Al_2O_3 in dem isoelektrischen Niederschlag nimmt durch Einwirkung von polyvalenten Anionen zu, das Mengenverhältnis von SiO_2 nimmt beim Zusatz von Kationen zu. Wenn so viel SiO_2 in der Mischung vorhanden ist, dass diese bei jedem pH-Wert als negatives Sol besteht, dann kann das Sol beim Zusatz von divalenten Kationen gefällt werden. Der Niederschlag bleibt elektronegativ und zeigt keinen ampholytoiden Charakter. Die Fähigkeit zum Kationenaustausch zeigte sich mit dem Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in den hergestellten Gelen zuzunehmen, und war von demselben Grösseorden als die bei den im Erdboden vorkommenden Gelen.

Mattson (1928 d) findet wie früher Robinson und Holmes (l. c.), dass, wenn das anorganische Kolloidmaterial der untersuchten Bodenarten in der Reihenfolge seiner Austauschkapazität nach geordnet wird, dann entspricht diese ungefähr der Reihenfolge des Verhältnisses $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ in dem anorganischen Kolloidmaterial dieser Böden. Dass Mattson keine ganze Übereinstimmung zwischen den Reihenfolgen fand, beruht gewiss auf dem Verhältnis, dass die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich geht.

Alle die untersuchten Bodenarten adsorbierten in bedeutendem Grade das Phosphation, aber Bodenmaterial mit hohem Sesquioxidgehalt adsorbierte am meisten. Die adsorbierte Menge nahm daher im allgemeinen zu, je nachdem das Verhältnis $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ abnahm. Auch Mattson nimmt an, dass es das Ferrihydroxyd ist, welches hauptsächlich die Adsorption von Anionen aus sauren Auflösungen bewirkt.

Die Fähigkeit einer Bodenart Kationen adsorbieren zu können, beruht nach Mattson sowohl auf dem SiO_2 -Komplexe als auf den freien Sesquioxiden des Sesquioxydkomplexes: Das SiO_2 -Komplex bildet (mit Kationen) in sauren Auflösungen ganz stabile Adsorptionsverbindungen. Dagegen bilden die freien (schwach basischen oder amphotären) Sesquioxyde nur in alkalischer Auflösung mit den Kationen Adsorptionsverbindungen. Ein Bodenmaterial reich an Sesquioxiden adsorbiert daher bei pH-Werten < 7 relativ wenig von Kationen, während in alkalischer Auflösung die Adsorption bedeutend werden kann (vergl. hiermit das Vermögen des Ferrihydroxyds in ammoniakalischer Lösung Ca und Mg zu binden, bei der Methode der Fällung von PO_4 , S. 13, besprochen).

Ca- und Mg-Oxyde.

Cameron und Hurst (1904) fanden, dass Ferriphosphat viel mehr als Kalziumphosphat von Wasser hydrolysiert wird. Bassett (1908) meint daher, dass im Boden der meiste Teil der Phosphorsäure an Ca (oder Mg) und dann seiner Meinung nach als die Verbindung $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gebunden ist, trotzdem dass die meisten Böden viel mehr von Sesquioxiden als von Ca- und Mg-Oxyden enthalten. Truog (1916) behauptet, dass, wenn genügend Kalk dem Boden zuge-

führt wird, dann wird die Bildung der schwer löslichen basischen Verbindungen der Phosphorsäure mit sowohl den Sesquioxiden als mit den sauren Humusstoffen verhindert, die humusspaltende Wirksamkeit der Mikroorganismen wird befördert, und die Phosphorsäure wird als Ca-Phosphate gebunden. Die Anhydrophosphate von Ca und Mg müssen zuerst hydrolysiert werden, ehe die Organismen sie ausnützen können, und dieser Prozess wird durch die Kohlensäureproduktion im Boden beschleunigt, indem die Kohlensäure allmählich Ca und Mg in Bikarbonate überführt.

Zahlreiche Forscher haben hervorgehoben, dass Kalk die Fähigkeit besitzt die schwerlöslichen basischen Verbindungen der Phosphorsäure mit den Sesquioxiden in (für die Organismen ausnutzbares) Ca-Phosphat überführen zu können und die Phosphorsäure der leichtlöslichen Phosphate darin zu verhindern, als schwer lösliches Sesquioxidphosphat gebunden zu werden. Man nimmt daher im allgemeinen an, dass der grösste Teil der Phosphorsäure in sauren und kalkarmen Böden an den Sesquioxiden (als schwer lösliche Verbindungen) gebunden ist. Von neueren Untersuchungen kann hier z. B. auf die folgenden hingewiesen werden: Truog und Parker (1920), Christensen (1922, 1924), Marais (1922), Gedroiz (1926), Wityn (1924, 1926). Einige der neuesten Untersuchungen werden unten genannt.

Christensen (1922) hebt hervor, dass alkalische Reaktion und ein gewisser Kalkinhalt im Boden die Bedingungen dafür sind, dass relativ bedeutende Phosphorsäuremengen gelöst werden, wenn der Boden mit kohlensäurehaltigem Wasser extrahiert wird (Mitscherlich's Methode).

Marais (l. c.) zeigte, dass, sofern Kalk da war, dann wurde die Phosphorsäure von den Pflanzen sowohl aus Aluminiumphosphat als aus mineralischen Aluminiumphosphaten leichter aufgenommen, als wenn kein Kalk da war. Dagegen wirkte die Kalksteinzufuhr nicht auf die Ausnutzung des Ferriphosphates. Wurde Kalziumanhydrophosphat als Dungstoff im Boden benutzt, dann konnte Kalkzufuhr die Löslichkeit der Phosphorsäure stark hemmen.

Wird es auch nachgewiesen, dass in Versuchsgefässen so der Fall ist, dann wird draussen in dem Erdboden im allgemeinen relativ wenig Kalk zugeführt werden, im Verhältnis zu den Bestandteilen des Bodens, die jetzt die Gelegenheit erhalten, sich mit dem Kalk umzusetzen (die Humusstoffe, die SiO_2 -Kolloide, die Kohlensäure), wodurch dieser auch in anderer Weise gebunden werden kann, oder er wird als Bikarbonat ausgewaschen. Wird indessen der Boden zu stark gekalkt, dann wird die Phosphorsäure in schwer lösliche Hydroxyphosphate überführt werden können (Bassett 1917, u. a.). Gedroiz fand daher, dass Ca-Anhydrophosphat die besten augenblicklichen Resultate gab, wenn die Böden mit Rücksicht auf die Ca-Base ungesättigt waren. v. Wrangell (Landw. Versuchsst. 96, 1, 1920), empfiehlt übereinstimmend hiermit den Gebrauch von Ammoniumphosphat in Böden, die alkalisch oder neutral sind.

v. Wrangell (1926), v. Wrangell und Koch (1926), v. Wrangell und Haase (1926) haben eingehende Untersuchungen in Betreff der Bindung der Phosphorsäure im Erdboden ausgeführt. Die Untersuchung einer Reihe von Bodenarten zeigte, dass der Phosphorsäureinhalt des Bodenwassers von einigen Mgr. (reicher Kompostboden) und herab bis zu 0.02 Mgr. P_2O_5 pro Liter (Untergrund Lehm Boden) wechselte. Auch die Fähigkeit der Bodenarten neue Phosphorsäuremengen abzugeben, wenn die im Bodenwasser befindliche Menge entfernt war, zeigte sich sehr verschieden. Die sogenannte Nachlieferungsgeschwindigkeit war gross für leichte (wenig adsorptionsfähige) Sandböden: Hier stellte sich das Gleichgewicht wieder schnell ein (nach einigen Minuten). In den adsorptionskräftigen Ton- und Humus-Böden dagegen dauerte es lange Zeit, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, und dann besonders, wenn es durch eine Reihe Auspressungen und darauf folgende Befeuchtung mit Wasser gelungen war, die PO_4 -Konzentration im Bodenwasser weit herab zu bringen. Die verschiedenen Bodenarten zeigten auch eine sehr verschiedene Bindungsfähigkeit einer und derselben Menge von zugeführtem Düngungsphosphat gegenüber.

Um die ausgeprägte Bindungsfähigkeit klar zu legen, die die Bodenarten der Phosphorsäure gegenüber zeigen, wurde auch die Löslichkeit verschiedener Rohphosphate untersucht. Die gefundenen Werte zeigten sich nahe oder oft über den in der Bodenlösung im allgemeinen vorkommenden Phosphorsäuremengen zu liegen. (Von 2.4 (norwegischer Apatit) und herab bis zu 0.12 Mgr. P_2O_5 ,

(Thomasmehl) pro Liter Wasser gelöst). Die Phosphorsäuremenge, die sich in Wasser aus den schwer löslichen Ca-, Al-, Fe- und Mg-Anhydrophosphaten löste, zeigte sich entschieden grösser als die Mengen, die die Bodenlösung im allgemeinen enthält (von Kalkphosphat mit 7 Mgr. P_2O_5 pro Liter bis zu Magnesiumphosphat mit 33 Mgr. pro Liter).

v. Wrangell (1926, S. 630) erwähnt, dass man die Erfahrung hat, dass Rohphosphate, Beinhmehl und Kalziumanhydrophosphat und zum Teil auch „Thomasmehl“ in ihrer Düngungstätigkeit stark beeinflusst werden, wenn Kalk zugesetzt wird. Im Erdboden sind im allgemeinen nur Ca-Ionen in grösseren Mengen im Bodenwasser vorhanden, sagt v. Wrangell, und in alkalischem Boden wird hierdurch verursacht, dass die Löslichkeit der Phosphorsäure rein chemisch bis zu ca. 1 Mgr. P_2O_5 pro Liter herabgesetzt wird. Wie viel es indessen von der Phosphorsäure gelöst vorkommt, ist ausserdem von der Adsorptionskraft und dem Aufbau des Bodens, von der Reaktion, den Mikroorganismen und den Pflanzen abhängig. Es wird weiter nachgewiesen, dass die Pflanzen die Phosphorsäure der Bodenlösung bis zu einer so niedrigen Konzentration als 0.1 Mgr. P_2O_5 pro Liter aufzunehmen vermögen.

v. Wrangell findet (l. c., S. 638), dass sowohl die ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen als die zahlreichen Vegetationsversuche zeigen, dass das Vorhandensein und die Menge des Kalks die entscheidende Rolle für die Löslichkeit (und Wirkung) der Phosphorsäure spielen. Nur wenn Ätzkalk vorhanden ist, sinkt der Phosphorsäuregehalt der Auflösung herab bis zu Mengen so klein als die, die in der Bodenlösung gefunden werden. Das Vorhandensein gleichartiger Kationen, wie Al zu Al-Phosphat oder Fe zu Fe-Phosphat, drückt die gelöste Phosphorsäuremenge nicht so stark herab. Und da auch die Rohphosphate in wässrigen Auflösungen mehr Phosphorsäure abgeben, als in natürlichen Bodenlösungen gefunden wird (l. c. S. 664, Resumé), so wird geschlossen (S. 645): „Wir haben also allen Grund anzunehmen, dass nicht Löslichkeitsvorgänge, sondern Absorptionserscheinungen die bedeutsamere Rolle spielen. Diesen Befunden zufolge scheint es also fast gleichgültig zu sein, in welcher chemischen Form die Phosphorsäure im Boden sich befindet, ob als Ca-, Al-, Fe- oder Roh-Phosphat. Die Konzentration in der Bodenlösung wird in weit grösserer Masse von den Absorptionskräften des Bodens abhängen als von der Natur seiner Phosphate.“

Wityn (1926) hebt hervor, dass die Bodenreaktion für die Art der Phosphorsäureverbindungen des Bodens von grosser Bedeutung ist, dass aber nähere Untersuchungen dieser Verhältnisse nicht ausgeführt worden sind. So wird genannt, dass bei neutraler und schwach alkalischer Reaktion das Ca-Anhydrophosphat beständig ist, während die Verbindungen der Phosphorsäure mit Sesquioxiden und mit organischen Stoffen es bei saurer Reaktion sind. Wechselt daher die Bodenreaktion, müssen dann auch die Phosphorsäureverbindungen Veränderung erleiden. In sauren Boden wird im allgemeinen mehr Phosphorsäure gefunden als in neutralen und guten Böden (vergl. voran S. 88). Die Kalkung stark saurer Böden bewirkt daher, dass die Phosphate von den Pflanzen besser ausgenutzt werden können. Ungerer (1927) untersuchte die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in Anhydrophosphaten von Ca, Mg, Al und Fe. Er bespricht, dass selbst einer und derselbe Verfasser (v. Wrangell) widersprechende Meinungen hat über die Beeinflussung $CaCO_3$'s auf die Sesquioxydphosphate. Ungerer behauptet hier, dass, wenn die Konzentration der Ca-Ionen zunimmt, dann wird die aus den Sesquioxydphosphaten durch Hydrolyse freigemachte Phosphorsäure aufs neue gefällt werden können und jetzt als Ca-Anhydrophosphat. Die Löslichkeit sämtlicher Phosphate im Boden, das Mg-Phosphat ausgenommen, wird beeinflusst, wenn $CaCO_3$ zugeführt wird. Die Zufuhr von Ca-Hydrokarbonat befördert die Löslichkeit des Mg-Phosphats, die Löslichkeit von Ca-Anhydrophosphat wird aber nicht geändert; dagegen werden die Sesquioxydphosphate mehr unlöslich dadurch, dass die Phosphorsäure dieser Salze in Ca-Anhydrophosphat überführt wird. Wird daher ein saurer Boden gekalkt, dann wird die Phosphorsäure in schwer lösliches Ca-Anhydrophosphat überführt, und mit Rücksicht auf die Pflanzen wird eine volle Phosphorsäurewirkung in diesem Falle erst das nächste Jahr erreicht.

Auf Basis seiner elektrometrischen Titrierungen des Na-Anhydrophosphats mit den Salzen

einer Reihe von Basen, zieht Britton (1927) verschiedene Schliessungen über die Bindung der Phosphorsäure im Boden (vergl. auch voran S. 49 u. f.): Sinkt der pH-Wert der Bodenlösung unter 5.5, dann werden sich die Ca Phosphate des Bodens lösen. Die gelösten Ca-Phosphate erhalten nun die Gelegenheit mit den kolloidalen Sesquioxyden des Bodens zu reagieren. Wird daher Kalk zugeführt, so dass der pH-Wert über 5.5 steigt, dann wird die Phosphorsäure wieder anfangen unlöslich zu werden, erst als Ca-Hydrophosphat und zuletzt wird sie als basisches Ca-Phosphat vorkommen. Die Meinung Bassett's, dass der Hydroxyapatit auch in schwach saurer Auflösung bestehen kann, wird von Britton durch Berechnung bestätigt. Wenn die Bodenlösung mit Ca-Hydrophosphat in Gleichgewicht ist, dann ist verhältnismässig viel Phosphorsäure gelöst. Wird die gelöste Phosphorsäure entfernt (durch Sesquioxyde, Organismen, Sickerwasser) dann bewirkt dies, dass die feste Phase dekomponiert und eventuell in ein basisches Phosphat überführt wird, ohne dass eine grössere Veränderung im pH geschieht. Das basische Phosphat ist indessen schwer löslich und deshalb für die Pflanzen wenig zugänglich. Wenn Ca-Superphosphat einem sauren Boden zugeführt wird, geschieht eine „Reversion“, d. h. es werden unlösliche Phosphate an der Oberfläche der hydratisierten Sesquioxydkolloide gebildet. Britton meint, dass im Boden das Al-Phosphat von gelöschtem Kalk dekomponiert wird, wenn der pH-Wert über 5.5 kommt, und die Phosphorsäure wird in unlösliches Phosphat überführt. Teakle (1928) hat neulich eine Arbeit veröffentlicht, wo er u. a. auch die Einwirkung der Reaktion und verschiedener Kationen auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in wässrigen Auflösungen untersucht. Dieser Teil seiner Arbeit, der also dasselbe Ziel hat wie meine hier beschriebene Untersuchung, ist unterdessen weniger umfassend, und mit Rücksicht auf die Einwirkung des einzelnen Kations auf die Löslichkeit der Phosphorsäure bei verschiedenen pH-Werten kommt er zu Resultaten, die von den meinen oft ziemlich abweichend sind. Dies rührt u. a. davon her, dass die Analysen Teakle's ziemlich gering an Zahl sind, teils aber auch davon, dass er der Beschreibung nach vermutlich seine Auflösungen durch gewöhnliche Filter filtriert. Teakle zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass chemische Fällungsprozesse genügen, um die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure im Erdboden zu erklären, wenn man auf die Basenaustauschphenomene hier Rücksicht nimmt. Das Eisenphosphat wird bei $\text{pH} = 3$ am wenigsten löslich gefunden, das Aluminiumphosphat bei $\text{pH} = 6.8$, während das Kalziumphosphat bei alkalischer Reaktion sozusagen unlöslich gefunden wird. In neutralen Böden wird das Kalzium angesehen von grösster Wichtigkeit für die Löslichkeit der Phosphorsäure zu sein.

Faktoren, die auf die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden einwirken.

Aus den Versuchsserien 1—14, S. 15—79, ging hervor, dass selbst wenn nur ein mässig grosser Überschuss der Basen $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vorhanden ist, dann vermögen sie alle — innerhalb eines gewissen und für jede einzelne Base charakteristischen Gebietes der pH-Skala — die Phosphorsäure in eine sehr schwer wasserlösliche Form zu binden.

Die Phosphorsäuremenge, die unter diesen Bedingungen in wässriger Lösung verbleibt, ist ausserordentlich klein und nicht grösser als die Menge, die im allgemeinen im Bodenwasser gelöst vorkommt. Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, spricht also nichts dagegen, dass die wasserlösliche Phosphorsäure des Erdbodens an einer oder mehreren der obengenannten anorganischen Basen gebunden vorkommt. Wieweit diese Bindung durch „physische“ Adsorptions-Kräfte oder durch „chemische“ Affinität geschieht, dazu brauchen wir hier keinen Standpunkt einzunehmen. (Im Lichte der modernen Anschauungen über den Aufbau der Atome sagt dann auch Michaelis (1922, S. 207): „Wird man auch weiterhin gut daran tun, von Adsorptionen zu reden, so sollte man sich doch klar sein, dass diese einen prinzipiellen Gegensatz zu chemischen Bindungen nicht bedeuten. Von Adsorption spricht man, wenn eine Reaktion sich auf die Grenzfläche zweier Phasen beschränkt, so dass die präparative Darstellung der entstandenen Verbindung in reinem Zustand nicht möglich ist und stöchiometrische Verhältnisse daher nicht gefunden werden können“).

Im Erdboden kommt immer ein — im Verhältnis zu dem Phosphorsäureinhalt der Bodenart — mehr oder weniger ausgeprägter Überschuss von einer oder mehreren der vorangenannten anorganischen Basen vor, und wir haben deshalb gute Gründe für die Annahme, dass die wasserlösliche Phosphorsäure des Erdbodens als anorganische Verbindungen vorkommt, nämlich als Salze oder Saloide der Fe-, Al-, Ca- oder Mg-Basen. Die genannten Basen kommen in der festen

Bodenphase entweder als kolloiddisperse Hydroxyde (Fe, Al) oder als Salze oder Saloide vor (d. h. das Basekation kommt im letzten Falle an den elektrisch negativ geladenen Kieselsäure-, Tonerde- und Humus-Kolloiden „adsorbiert“ vor). Je nach der Grösse des pH-Wertes der Bodenlösung wird dann die wasserlösliche Phosphorsäure mit den verschiedenen Bodenbestandteilen reagieren können und in ausgeprägtem Grade an irgend eine dieser Basen gebunden werden.

Diese Bindung ist, wie gesagt, schon bei einem mässigen Basenüberschuss sehr stark, und die verschiedenen pH-Gebiete, wo sich die einzelnen Basen geltend machen, sind ausserdem ganz umfassend. In dem pH-Gebiete 3—7 machen sich so die Sesquioxyde stark geltend, schon wenn das Verhältnis zwischen Base- und Säure-Menge (in Äquivalentenmengen angegeben) = 3:1 ist (siehe Fig. 16), und ist ein grosser Überschuss von diesen Basen vorhanden, so macht sich jede einzelne sehr stark geltend (siehe die Figuren 3 b und 9), sozusagen alle Phosphorsäure wird sowohl bei schwach saurer als bei neutraler Reaktion gebunden werden, und erst wenn der pH-Wert sich gegen 8 nähert, werden sich äusserst kleine Mengen von Phosphorsäure lösen können. (Die Figuren 3 b und 9 zeigen, dass hier bei $\text{pH} = 8$ allein ca. 0.2 Mgr. P_2O_5 pro Liter gelöst vorkommen).

Es geht indessen auch aus den ausgeführten Untersuchungen hervor (siehe die Figuren 15, 16, 3 b und 9), dass selbst wenn die Bindung der Phosphorsäure sehr ausgeprägt ist kann dennoch die kleine Menge der Säure, die bei einem gegebenen pH-Wert gelöst vorkommen müsste, v e r h ä l t n i s m ä s s i g viel wechseln. Die Serien 1—14 zeigen nämlich, dass nicht nur die Art und die „aktive“ d. h. reaktionsfähige Menge der einzelnen, vorhandenen Base bestimmend sind, für die Weise und den Grad in welchen sie bei einem gegebenen pH-Wert die Phosphorsäure auszufällen (oder freizumachen) vermag, auch die Art und die „aktive“ Menge der anderen vorhandenen Basen sind hier mitbestimmend. Man ist im allgemeinen auf diese Verhältnisse nicht genügend aufmerksam gewesen, die die scheinbaren Unübereinstimmungen erklären, die man so oft mit Rücksicht auf die Bindung und die Freimachung der Phosphorsäure im Erdboden gefunden hat. Die verschiedenen Bodenarten haben nämlich einen so wechselnden Inhalt von „aktiven“ Fe-, Al-, Ca- und Mg-Basen, dass man erwarten muss, dass die Bindung und die Löslichkeit der Phosphorsäure nicht nur bei einem gegebenen pH-Wert oder innerhalb eines näher bestimmten Gebietes der pH-Skala der Bodenarten sehr verschieden sein können, sondern man muss auch erwarten, dass z. B. die Einwirkung einer Kalkzufuhr bei den verschiedenen Bodenarten sehr verschiedene Resultate geben wird, selbst wenn die Kalkung jede einzelne Bodenart

an einen und denselben pH-Wert bringt und die Bodenarten ausserdem dieselbe Menge von wasserlöslicher Phosphorsäure enthalten.

Die verschiedenen Böden zeigen, wie bekannt, einen ganz wechselnden pH-Wert. Dies gilt auch für die Kulturböden. (Siehe z. B. O. Arrhenius, 1926, S. 7. Mit Rücksicht auf die von Arrhenius für Schweden angegebenen Resultate siehe auch Hugo Oswald, 1926). Im allgemeinen liegen die Werte innerhalb des pH-Gebietes 4–8, und die grosse Mehrzahl der Böden werden innerhalb des pH-Gebietes (4.5) 5.0–7.5 gefunden. Dies wird mit anderen Worten sagen, dass der grössere oder kleinere Inhalt der Bodenarten von Sesquihydroxydkolloiden auf jeden Fall eine grosse Einwirkung auf die Bindung der Phosphorsäure ausüben wird. Wo der Boden ausserdem mehr oder weniger kalkreich ist und der pH-Wert verhältnismässig gross, da wird die Kalkbase auch einen starken Einfluss ausüben, indem diese in einem gewissen Gebiet der pH-Skala die Löslichkeit der Phosphorsäure noch äusserlicher herabsetzen kann (vergl. z. B. Serie 12 und Figur 12).

Je nach der Menge und dem Mengenverhältnis der Sesquioxidydkolloide und des Kalks wird dann ein verhältnismässig grosses Wechseln in der Löslichkeit der Phosphorsäure bei einem gegebenen pH-Wert beobachtet werden können. Ist z. B. nur ein mässiger Überschuss von „aktiven“ Sesquihydroxydkolloiden im Erdboden vorhanden, wo dieser ausserdem nur wenig Kalk enthält, kann man sich denken, dass die Löslichkeitsverhältnisse sich verhalten wollen so wie in Figur 16 dargestellt. In dem Falle werden in dem pH-Gebiet 3–8 zwei kleinere Gebiete sein können, wo die Phosphorsäure Maximum von Löslichkeit zeigt, in Figur 16 bei respektive ca. 3.5–5 und 6.5–7.5. (Die Lage und das mehr oder weniger ausgeprägte Maximum dieser Gebiete werden in jedem einzelnen Falle von den „aktiven“ Mengen der vorhandenen Basen abhängig sein). Die Mikroorganismen und die Pflanzen, die in einem solchen Boden leben, werden somit innerhalb der zwei pH-Gebiete, wo die Phosphorsäure Maximum von Löslichkeit zeigt, die besten Lebensbedingungen haben was den Zugang von Phosphorsäure betrifft. Nun hat man in einzelnen Fällen gefunden, dass manche Pflanzen zwei Wachstumsmaxima in der pH-Skala zeigen (siehe z. B. Arrhenius, 1926), und es ist deshalb zu vermuten, dass die Ursache hierzu von dem benutzten Boden und den hier wechselnden Löslichkeitsverhältnissen der Phosphorsäure herrührt.

Enthält der Boden dagegen verhältnismässig grosse Mengen von „aktiven“ Sesquioxidydkolloiden, so wird die Phosphorsäure innerhalb des ganzen pH-Gebietes 4–7.5 so stark gebunden werden können (siehe die Figuren 3 b und 9), dass es

hier bei jedem pH-Wert für das Pflanzenwachstum kritisch wird. Unter solchen Verhältnissen kann man auch nicht erwarten, dass eine passend starke Kalkung die Löslichkeit der Phosphorsäure befördern kann. Es soll (was ich in Erfahrung gebracht habe) Böden mit grossem Eiseninhalt vorkommen, die sich für das Pflanzenwachstum „giftig“ gezeigt haben, und wo keine Kalkung geholfen hat. Hier kann die Ursache gerade die sein, dass die Phosphorsäure zu stark gebunden wird. In dem Falle gilt es Mittel zu finden, um die Sesquihydroxydkolloide des Bodens zu „desaktivieren“. (Siehe S. 98—99).

In humiden und semihumiden Klimaten, wo die ionendispersen Basen im allgemeinen mehr oder weniger aus dem Boden ausgewaschen sind, da wird das Vermögen des Erdbodens, die Phosphorsäure zu binden, in hohem Grade von den Sesquioxidkolloiden geprägt, und dann vor allem von dem Teile deren, der direkt an die Bodenflüssigkeit grenzt, der „aktive“ Teil. Wo die Erde an saurem Humus und an durch die Bakterienwirksamkeit gebildeten organischen Säuren reich, aber an minerogenen Bestandteilen arm ist, da werden die verwitterten kolloiden Sesquioxyde des Bodens gute Gelegenheit haben an die organischen Verbindungen komplex gebunden zu werden und die Phosphorsäure wird in dem Falle an die Sesquioxyde weniger stark gebunden werden (vergl. die Figuren 15—16). Unter solchen Bedingungen wird die Phosphorsäure verhältnismässig leichter gelöst, wonach sie ausgewaschen oder von den Organismen aufgenommen wird, und das Resultat kann zuletzt das werden, dass der Boden sich an Phosphorsäure arm zeigt. Wenn aber die Sesquioxidkolloide in dem sauren Humusboden verhältnismässig reichlich vorkommen, ist die Möglichkeit da, dass es von denen dazu genügend sind sowohl komplex gebunden zu werden, als dass sie die Phosphorsäure als ein schwer lösliches basisches Sesquioxydphosphat binden können. In dem Falle wird die Bodenlösung an Phosphorsäure arm werden, ob auch der Boden relativ viel Phosphorsäure enthält.

Je nach seinem Charakter und seinem Aufbau wird daher ein saurer Humusboden sehr wechselnde Mengen von Phosphorsäure enthalten und abgeben können.

Enthält der Boden nur einen mässigen Überschuss von Ferrihydroxyd, dann wird dies bei pH-Werten von ca. 3—4 sich besonders stark geltend machen (siehe Figur 16). Bodenarten mit so niedrigem pH-Wert sind indessen verhältnismässig selten. Hat der Boden einen ein wenig höheren pH-Wert, nämlich von ca. 4—4.5, dann wird verhältnismässig viel Phosphorsäure gelöst werden können, wenn der Boden nur einen mässigen Überschuss von Sesquioxidkolloiden enthält. Hier wird folglich die Möglichkeit da sein, dass mit der Zeit der Boden an Phosphorsäure arm

wird. Im allgemeinen haben doch die sauren Böden der humiden und semihumiden Klimaten pH-Werte grösser als 4.0—4.5. In dem Fall werden es vor allem die Al-Hydroxydkolloide sein, die — unter den obengenannten Bedingungen — den Verhältnissen sein Gepräge geben. Sofern in solchen Böden eine gleichmässige Niederbrechung der organischen Stoffe stattfindet, und ausserdem das Al-Hydroxyd, das vorhanden ist, ein verhältnismässig kleines Vermögen zeigt, die Phosphorsäure zu binden (vergl. unten, Serie 15), dann wird die Phosphorsäure die Gelegenheit haben in solch ein Mengenverhältnis und mit solch einer Geschwindigkeit sich zu lösen, dass das Phosphorsäurebedürfnis der Bodenorganismen befriedigt wird. Wo dagegen der Al-Hydroxydinhalt nicht nur mässig gross ist, sondern ausserdem die Gelegenheit hat sich stark geltend zu machen (mit Rücksicht auf die Bindung der Phosphorsäure), da wird die Bindung so umfassend sein können, dass die Verhältnisse für die Organismen schwierig werden. Aus Figur 16 geht hervor, dass die Al-Hydroxydkolloide in dem pH-Gebiet 4.5—6.5 ein ausgeprägtes Vermögen haben die Phosphorsäure zu binden. Für die Böden humider und semihumider Klimate ist eben das pH-Gebiet 4.5—6.5 sehr charakteristisch, und bei diesen Böden ist daher die Phosphorsäurebindung in höchstem Grade durch den Inhalt von Sesquioxydkolloiden und das „aktive“ Vermögen deren die Phosphorsäure zu binden, bestimmt. Das Vermögen der Al-Hydroxydkolloide, sich stark geltend zu machen, fängt an abzunehmen, wenn der pH über den Wert 6.3—6.5 steigt, sofern nur ein kleiner Überschuss von sowohl Al als Fe vorhanden ist (Figur 16): Von nun an wird es für die Phosphorsäure (der basischen Al-Phosphate) Gelegenheit dazu sein, in steigenden Mengen sich zu lösen. Damit wird aber die gelöste Phosphorsäure auch die Gelegenheit erhalten aufs neue und jetzt als Ca-Phosphat gefällt zu werden, sofern der Boden genügende Mengen von Ca enthält (vergl. voran S. 62, Fig. 12). Enthält indessen der Boden einen verhältnismässig grossen Überschuss von Al- und (oder) Fe-Hydroxyden, dann werden diese Basen — wie früher hervorgehalten — die Phosphorsäure so stark binden können innerhalb eines so grossen Gebietes der pH-Skala (siehe die Figuren 3 b und 9), dass die Verhältnisse für die Pflanzen schwierig werden.

In Böden, die an Sesquioxydkolloiden relativ reich sind, und dies ist sehr allgemein der Fall, wird es daher, wie schon auf Seite 97 hervorgehoben, eine wichtige Aufgabe zu versuchen die Sesquioxydkolloide zu „desaktivieren“. Dies kann mitunter am besten durch eine passende Kalkung des Bodens geschehen, wodurch der Boden u. a. mehr grobdispers wird (vergl. Serie 7 und Fig. 7). Oft werden aber sehr oder sogar unverhältnismässig grosse Kalkmengen erfordert um den pH-Wert der

humiden (und semihumiden) Böden bis auf den Neutralpunkt zu bringen, in alle Fälle ist dies in dem humiden West-Norwegen der Fall (G a a r d e r und H a g e m 1921 a).

Und enthält der Boden grosse Mengen von Sesquioxyd-kolloiden ist die Möglichkeit da, dass die Kalkung trotz allem von verhältnismässig kleinem oder keinem Nutzen wird (vergl. S. 96).

Indessen kann man sich auch einen anderen Weg denken, der zum Ziel führt. Wie bekannt vermögen die Al-Ionen in der Oberfläche des Al-Hydroxyd-kolloids und der Tonpartikel eine Reihe von Anionen (OH-, Silikat-, Humus- und Phosphat-Anionen) aus der umgebenden Lösung zu adsorbieren (W i e g e n e r 1918, 1925). Sieht man hier von dem OH-Ion (z. B. als Kalkbase zugeführt) ab, dann muss man sich auch denken können, dass das Bindungsvermögen der Sesquioxyd-kolloide dem Phosphation gegenüber von einer Zufuhr von Silikat- (oder Humus-) Anionen beeinflusst wird.

Dass so auch der Fall ist, wird aus den unten referierten Resultaten der Versuche in den Serien 15—16 hervorgehen.

Serie 15.

Die oben S. 41 besprochenen Versuche der Serie 8 a zeigen, dass schon ein mässig grosser Überschuss von Al-Hydroxyd sozusagen alle zugeführte Phosphorsäure innerhalb des pH-Gebietes 4.5—6.5 zu binden vermag (siehe Figur 8 a). Wie die Verhältnisse sich innerhalb dieses pH-Gebietes verändern, je nachdem steigende Mengen von Kieselsäure (Na-Silikat) dem Al-Hydroxyd zugeführt werden, zeigen die Versuche der Serien 15 a—b.

Serie 15 a.

Diese Serie umfasste im ganzen 14 Versuchsfラスchen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

a	ccm.	H ₂ O
+ 12.5	"	1.024 n AlCl ₃ -Lösung
+ 11.35	"	Na ₂ SiO ₃ -Lösung = 12.8 Mgr.-Äquiv. SiO ₂
+ 5.0	"	Na ₂ HPO ₄ -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO ₄
+ b	"	0.10213 n NaOH-Lösung
<hr/>		
= 300 ccm.		

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der Reihenfolge gemischt, wie hier angegeben. Jede Versuchsfラスche enthielt folglich 12.8 Mgr.-Äquiv. von sowohl

Al als von SiO_2 , d. h. äquivalente Mengen, und 5.155 Mgr.-Äquiv. PO_4 . Dagegen wechselte der Inhalt von NaOH, und die Menge, die jeder einzelnen Versuchsflasche zugesetzt wurde, wird aus Tabelle 15 a hervorgehen.

In Serie 15 a enthielt also jede Flasche genau entsprechende Mengen von Al und PO_4 , wie die Versuchsflaschen der Serie 8 a. In Serie 15 a wurden indessen auch 12.8 Mgr.-Äquiv. SiO_2 jeder der Flaschen zugesetzt.

Tabelle 15 a.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. NaOH zugesetzt (Mgr.-ekviv. NaOH tilsatt)	pH	Mgr.-Äquiv. PO_4 gelöst (Mgr.-ekviv. PO_4 oplest)
1	2.04 ₅	3.7	0.146
2	.55 ₅	.7 ₅	.0976
3	3.06 ₅	.8 ₅	.0618
4	.58	4.0	.00089
5	4.09	.2	≅ 0.00038
6	.60	.8	.00089
7	5.11	5.4	.0538
8	.32	.9	.0715
9	.52	6.3	.114
10	.72 ₅	.5	.1635
11	.98	.6 ₅	.281
12	6.13	.7 ₅	.377
13	.33	.9	.511
14	.74	7.1	.839

Nach dem Mischen stand die Serie 14 Tage, und die Flaschen wurden während dieser Zeit mehrmals des Tages geschüttelt. Danach wurden die pH-Werte der Mischungen bestimmt und in den Ultrafiltraten wurde der Inhalt von gelöster Phosphorsäure festgestellt. (Die in dem Ultrafiltrate gelöste Kieselsäure wurde zuvor sorgfältig entfernt.)

Das Resultat der ausgeführten Analysen ist in Tabelle 15 a aufgeführt und in Figur 17 als Kurve 2 graphisch dargestellt. Die Kurve 1 der Figur 17 zeigt die Resultate aus der Versuchsserie 8 a, wo keine Kieselsäure zu den Flüssigkeitsmischungen zugesetzt war. Es geht aus den Tabellen 15 a und 8 a und der Figur 17 mit grosser Deutlichkeit hervor, dass, wenn ein im Verhältnis zu der Phos-

phorsäure mässig grosser Überschuss von Al-Hydroxyd vorhanden ist, dann bewirkt die Zufuhr einer mit dem Al-Hydroxyd äquivalenten Menge von Kieselsäure, dass das Vermögen des Al-Hydroxyds zugeführte Phosphorsäure zu binden für alle pH-Werte > 5 herabgesetzt wird. Die Tabellen und die Figur 17 zeigen weiter, dass in dem pH-Gebiet 4.2—4.8 die Einwirkung der Kieselsäure sich am wenigsten und sozusagen fast nicht geltend macht. Wenn aber der pH-Wert niedriger als ca. 4.1 wird, beginnt die Phosphorsäure sich zu lösen, und dies in ungefähr derselben Weise entweder Kieselsäure vorhanden ist (Tabelle 15 a, Kurve 2 der Figur 17) oder nicht (Tab. 8 a, Fig. 8 a oder Kurve 1 der Figur 17).

Für alle pH-Werte $> \text{ca. } 5.0$ ist somit ein ausgeprägter Unterschied zwischen 1) dem Vermögen der Phosphorsäure sich zu lösen, wenn ein mässig grosser Überschuss von Al-Hydroxyd und keine Kieselsäure vorhanden ist und 2) dem Vermögen, wenn derselbe Überschuss von Al-Hydroxyd und ausserdem eine mit dem Al-Hydroxyd äquivalente Menge Kieselsäure vorhanden sind.

In dem ersten Falle (Fig. 17, Kurve 1) bindet das Al-Hydroxyd bei allen pH-Werten 4.9—6.4 die Phosphorsäure ausserordentlich stark (Tabelle 8 a), und nur Spuren von Phosphorsäure lösen sich hier. In dem anderen Falle (Fig. 17, Kurve 2) wird das Vermögen des Al-Hydroxyds die Phosphorsäure zu binden mehr und mehr herabgesetzt, je nachdem der pH-Wert von 4.8 und aufwärts steigt. Schon bei $\text{pH} = 5.4$ wird bedeutendes von gelöster Phosphorsäure gefunden, und je nachdem der pH-Wert weiter steigt, lösen sich grössere und grössere Mengen der Phosphorsäure. Durch den Vergleich der bei einem und demselben pH-Wert gefundenen Mengen gelöster Phosphorsäure in den Tabellen 8 a und 15 a sieht man, dass bei allen pH-Werten > 5.4 die Löslichkeit der Phosphorsäure zu 50-mal grösseren Werten (oder noch mehr) gestiegen ist, wenn eine Kieselsäuremenge vorkommt, die mit der in den Versuchen benutzten Al-Hydroxydmenge äquivalent ist. Es handelt sich also hier um ein sehr bedeutendes Steigen der Löslichkeit der Phosphorsäure, indem der pH-Wert über ca. 5.0 steigt.

Indessen kann die Löslichkeit in noch weit höherem Grade vergrössert werden, sofern nur eine Kieselsäuremenge zugesetzt wird, die im Verhältnis zu der vorhandenen Al-Hydroxydmenge genügend gross ist. Und wird eine Kieselsäuremenge benutzt, die ungefähr dreimal so gross ist, als die in der Serie 15 a benutzte, während die Al-Hydroxydmenge unverändert (und = 12.8 Mgr.-Äquiv.) gehalten wird, dann erreicht man, dass bedeutende Mengen der Phosphorsäure sich bei allen pH-Werten lösen. Dass so der Fall ist, wird aus den Versuchsergebnissen der Serie 15 b hervorgehen.

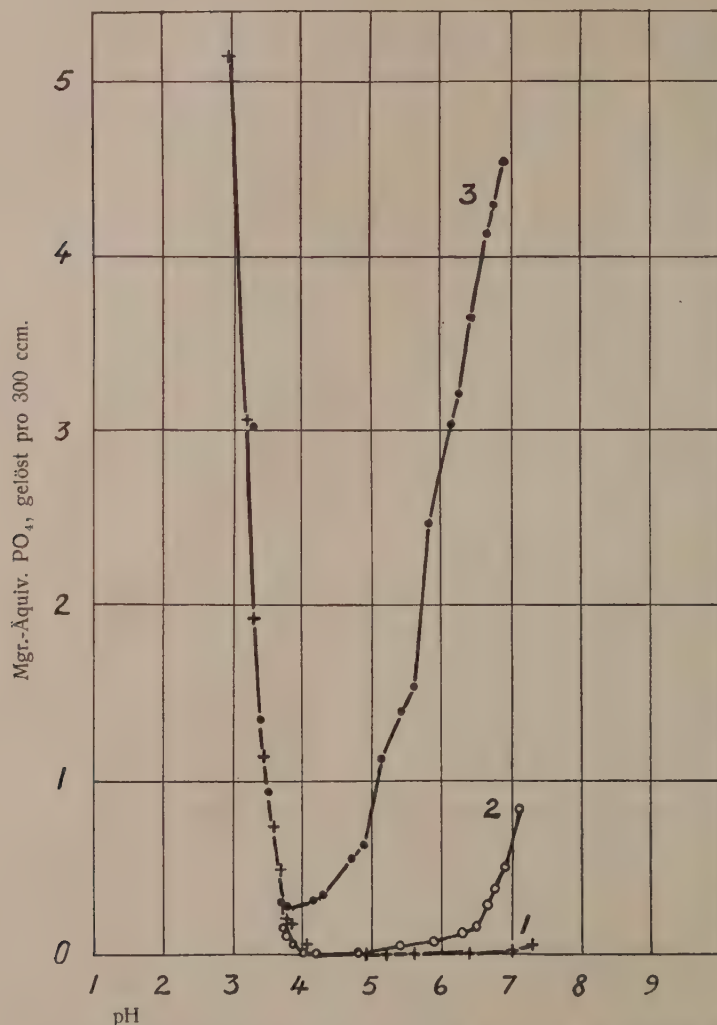


Fig. 17. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von Al, aber wechselnde Mengen von SiO_2 vorhanden sind:

Kurve 1: SiO_2 ist nicht vorhanden (Serie 8 a, Fig. 8 a).

„ 2: SiO_2 und Al sind in äquivalenten Mengen vorhanden (Serie 15 a).

„ 3: SiO_2 ist im Verhältnis zu Al in Überschuss vorhanden (Serie 15 b).

(Opfølgeligheten av PO_4 ved vekslede pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av Al, men vekslede mengder av SiO_2 :

Kurve 1: SiO_2 er ikke tilstede (serie 8 a, fig. 8 a).

„ 2: SiO_2 og Al er tilstede i ekvivalente mengder (serie 15 a).

„ 3: SiO_2 er tilstede i overskudd i forhold til Al (serie 15 b).

Serie 15 b.

Die Serie umfasste in allem 19 Versuchsflaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

	a	ccm. H_2O
+	12.5	" 1.024 n $AlCl_3$ -Lösung
+	3.5	" Na_2SiO_3 -Lösung = 39.5 Mgr.-Äquiv. SiO_2
+	5.0	" Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
+	b	" 0.10213 n NaOH-Lösung
+	c	" 0.10500 n HCl-Lösung
		= 300 ccm.

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der Reihenfolge gemischt, wie hier angegeben. Jede der Versuchsflaschen enthielt folglich 12.8 Mgr.-Äquiv. von Al und 5.155 Mgr.-Äquiv. von PO_4 , d. h. genau entsprechende Mengen von diesen Radikalen wie die Versuchsflaschen in den Serien 8 a und 15 a. Während aber in Serie 8 a keine Kieselsäure in den Versuchsflaschen vorkam, und die Versuchsflaschen der Serie 15 a eine Kieselsäuremenge enthielten, die mit dem zugesetzten Al äquivalent und = 12.8 Mgr.-Äquiv. war, so wurde also in der Versuchsserie 15 b ungefähr dreimal so viel oder 39.5 Mgr.-Äquiv. SiO_2 pro Versuchsflasche zugesetzt. Um Wechslung in dem pH-Wert zu erreichen wurde den Flaschen entweder NaOH oder HCl zugesetzt. Die Menge, die jeder einzelnen Versuchsflasche zugesetzt wurde, ist in Tabelle 15 b aufgeführt.

Nach dem Mischen stand die Serie 14 Tage, und die Flaschen wurden täglich wiederholt geschüttelt. Danach wurden die pH-Werte der Mischungen bestimmt und in den Ultrafiltraten wurde auf den Inhalt gelöster Phosphorsäure analysiert (nachdem die gelöste Kieselsäure zuerst sorgfältig entfernt worden war).

Das Resultat der ausgeführten Analysen ist in Tabelle 15 b aufgeführt und in Figur 17 als Kurve 3 graphisch dargestellt.

Aus den Analysenresultaten geht hervor, dass trotz des Vorhandenseins eines im Verhältnis zu der Phosphorsäure (5.15 Mgr.-Äquiv.) mässigen Überschusses von Al-Hydroxyd (12.8 Mgr.-Äquiv.), bewirkt der noch grössere Überschuss von Kieselsäure (39.5 Mgr.-Äquiv.), dass bei allen pH-Werten sehr grosse Mengen von Phosphorsäure gelöst werden.

Die Kurve 3 der Figur 17 zeigt, dass unter den obengenannten Bedingungen die Phosphorsäure im pH-Gebiete 3.7–4.0 ein Minimum von Löslichkeit hat; es sind aber auch in diesem Gebiete bedeutende Mengen, und nicht weniger als 0.266 Mgr.-Äquiv. PO_4 pro 300 ccm. gelöst. (Tab. 15 b Nr. 15.)

Für pH-Werte kleiner als 3.7 zeigt die Kurve 3 (Serie 15 b) ungefähr denselben Verlauf wie die Kurve 2 (Serie 15 a) und die Kurve 1 (Serie 8 a). Bei pH-Werten kleiner als 3.7 hat daher die Zufuhr von Kieselsäure sozusagen keine Einwirkung auf die Löslichkeit der Phosphorsäure. Steigt dagegen der pH über

Tabelle 15 b.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH	Mgr.-Äquiv. PO ₄ gelöst (Mgr.-ekviv. PO ₄ opløst)
	NaOH	HCl		
1	1.632		6.9	4.544
2	.430		.7 ₅	.304
3	.226		.6 ₅	.132
4	0.613		.4 ₅	3.646
5	0.204		.2 ₅	.216
6		0.42	.1	.042
7		1.26	5.8	2.466
8		.68	.6	1.536
9		2.10	.4	.404
10		.52	.1	.120
11		.94	4.9	0.632
12		3.36	.7	.564
13		.78	.3	.332
14		4.20	.1 ₅	.312
15		.73	3.7 ₅	.266
16		5.25	.7	.286
17		6.30	.5	.926
18		7.35	.4	1.355
19		9.45	.3	3.020

diesen Wert, dann wirkt die Zufuhr von Kieselsäure auf die Löslichkeit der Phosphorsäure ein. Und je grösser die Kieselsäuremenge im Verhältnis zu der Al-Hydroxydmenge ist, desto mehr ausgeprägt ist die Einwirkung. Das pH-Gebiet, in dem die Phosphorsäure ein Minimum von Löslichkeit zeigt, wird nach und nach nicht nur enger und enger,

für Kurve 1 liegt so das Minimumgebiet bei pH = 4.2—7

" " 2 — " — " " = 4—4.8

" " 3 — " — " " = 3.7—4.0

sondern wenn genügende Kieselsäure zugeführt ist, dann lösen sich bei allen pH-Werten (Kurve 3) bedeutende Phosphorsäuremengen. Figur 17 zeigt, dass unter den Versuchsbedingungen, die in der Serie 15 b herrschten, lösten sich bei allen pH-Werten < 5 mehr als 15 % von den zugesetzten 5,15 Mgr.-Äquiv. PO_4 , ehe der pH-Wert bis zu 6 gestiegen war schon mehr als 50 %, und als der pH den Wert 6,9 erreicht hatte (Tab. 15 b Nr. 1) waren nicht weniger als 87 % der Phosphorsäure oder 4,54 Mgr.-Äquiv. gelöst.

Auch wenn ein Überschuss von Ferrihydroxyd vorhanden ist, wird eine Zufuhr von kolloidaler Kieselsäure die Löslichkeit der Phosphorsäure befördern können. Dies wird aus den Versuchsergebnissen der Serie 16 hervorgehen, wo ein grosser Überschuss von Ferrihydroxyd benutzt wurde.

Serie 16.

Die Serie umfasste 9 Versuchsflaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

	a	ccm. H_2O
+	3.5	" Na_2SiO_3 -Lösung = 39.5 Mgr.-Äquiv. SiO_2
+	15.0	" 0.9101 n FeCl_3 -Lösung
+	1.0	" Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
+	b	" 0.1144 n NaOH -Lösung
+	c	" 0.1050 n HCl -Lösung
=	300	ccm.

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der Reihenfolge gemischt wie oben angegeben. Jede Versuchsflasche enthielt also 39.5 Mgr.-Äquiv. von SiO_2 , 13.65 Mgr.-Äquiv. von Fe und 1.031 Mgr.-Äquiv. von PO_4 . Dagegen wechselte der Inhalt von NaOH und HCl , und die Menge dieser Komponente, die jeder Flasche zugesetzt wurde, geht aus Tabelle 16 hervor.

Jede Versuchsflasche der Serie 16 enthielt also ganz entsprechende Mengen von Fe und PO_4 wie die Versuchsflaschen der Serie 3 b (siehe Fig. 3 b). In Serie 16 wurden ausserdem jeder Flasche 39.5 Mgr.-Äquiv. SiO_2 zugesetzt.

Nach dem Mischen stand die Serie 14 Tage, wonach sie analysiert wurde. Das Resultat ist in Tabelle 16 aufgeführt und als Kurve 2 der Figur 18 graphisch dargestellt. Kurve 1 der Figur 18 zeigt die Resultate der Versuchsserie 3 b, wo keine Kieselsäure (Na-Silikat) den Flüssigkeitsmischungen zugesetzt war.

Aus der Figur geht mit grösster Deutlichkeit hervor, dass die SiO_2 -Zufuhr die Löslichkeit der Phosphorsäure in ausgeprägtem Grade befördert hat: Innerhalb der ganzen pH-Skala kommt nun Phosphorsäure in Lösung vor. Es gibt in dem pH-Gebiete 3.8—4.5 am wenigsten gelöst, nachdem aber der pH-Wert weiter steigt, nimmt die Menge der gelösten Phosphorsäure schnell zu, und schon bei $\text{pH} = 5.2$ (Tabelle 16 Nr. 3) ist eine Menge, 1 Mgr. P_2O_5 pro Liter entsprechend, gelöst. Trotzdem dass also in Serie 16 ein grosser Überschuss von

Tabelle 16.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tilsatt)		pH	Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst) PO_4
	NaOH	HCl		
1	2.290		7.3	0.2145
2	1.717		6.8	0.0404
3	1.144		5.2	0.0126
4	0.572		4.8	0.0035
5	0	0	4.1	0.0009 ₅
6		0.525	3.3	0.0158
7		1.050	3.1 ₅	0.0194
8		2.100	3.0	0.1260
9		3.150	2.8	0.2020

Fe vorhanden ist, der in dem pH-Gebiet 4—7.5 die ganze benutzte Phosphorsäuremenge aus der Flüssigkeitsphase zu entfernen vermag (Kurve 1, Fig. 18), so bewirkt eine genügend grosse Zufuhr von Kieselsäure, dass Phosphorsäure sich innerhalb des ganzen dieses pH-Gebietes löst, und in stark steigender Menge mit steigendem pH-Wert.

Sowohl in Serie 15 a—b als in Serie 16 wird gemerkt, dass, je höher der pH-Wert ist, desto weniger Kieselsäure braucht es um eine bestimmte Phosphorsäuremenge freizumachen, die an einem Überschuss von Aluminiumhydroxyd (Fig. 17) oder Eisenhydroxyd (Fig. 18) gebunden ist. Die Ursache hierzu ist vermutlich die mit steigendem pH-Wert immer zunehmende Menge zugeführter Hydroxylionen. Man muss ja erwarten, dass die Hydroxylionen auch behilflich sind die adsorbierten Phosphationen zu verdrängen (vergl. S. 99). Was das Aluminiumhydroxyd betrifft, hat auch folgendes Verhältnis Bedeutung: Mattson (1928 a) hat neulich nach-

gewiesen, dass, innerhalb des pH-Gebietes ein wenig unter 5 bis zu 7, jedes Mengenverhältnis von Kieselsäure- und Aluminiumhydroxyd-Kolloiden bei einem gewissen pH-Wert einen isoelektrischen Niederschlag bildet. Bei $\text{pH} = 7$ ist das Aluminiumhydroxyd selbst isoelektrisch und je näher der pH-Wert gegen 7 kommt, desto grösser muss daher das Verhältnis zwischen dem Aluminiumhydroxyd und der Kieselsäure sein, damit sie einen isoelektrischen Niederschlag bilden können.

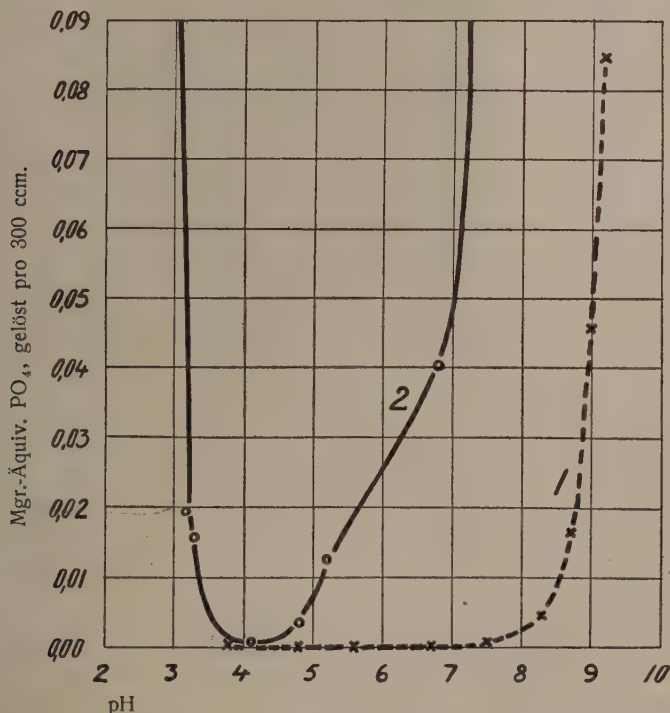


Fig. 18. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein grosser Überschuss von Fe und entweder keine SiO_2 , Kurve 1 (Serie 3 b) oder ein grosser Überschuss von SiO_2 , Kurve 2 (Serie 16) vorhanden ist.

(Oploseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede et stort overskudd av Fe og enten ingen SiO_2 , kurve 1 (serie 3 b) eller et stort overskudd av SiO_2 , kurve 2 (serie 16).

Es geht also aus den Analysenresultaten der Serien 15 a—b und 16 hervor, dass eine Zufuhr von Kieselsäure (Na-Silikat) das ausgeprägte Bindungsvermögen der Sesquihydroxydkolloide der Phosphorsäure gegenüber, herabsetzt. Und wird genügend von Kieselsäure zugeführt, dann kann das vorhandene Sesquihydroxyd so umfassend „desaktiviert“ werden, dass die Phosphorsäure bei jedem pH-Wert sich in relativ bedeutenden Mengen löst.

Diese Nachweisung ist ohne Zweifel von Bedeutung für das Verständnis der Ursache der sehr wechselnden Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure im Erdboden. Es sind also nicht nur die Wassermenge, die Reaktion und die Menge der vorhandenen anorganischen Basen (und Salze und Saloide) die Beeinflussung ausüben, auch der Zustand der Bodenkolloide und das Verhältnis zwischen den „aktiven“ Mengen der SiO_2 - und denen der Sesquioxyd-Kolloide wirkt stark auf die Löslichkeit der Phosphorsäure ein.

Man kann erwarten, dass in Böden, die gutes Pflanzenwachstum geben und wo also auf wasserlösliche Phosphorsäure ein gleichmässiger und guter Zugang ist, da sind die Sesquioxydkolloide mit den Kieselsäurekolloiden in einigermaßen „Gleichgewicht“ vorhanden, und sie dominieren nicht im Verhältnis zu diesen. Oder der Boden ist an Humusstoffen so inhaltreich, dass diese die Sesquioxydkolloide darin zu hindern vermögen, die Phosphorsäure zu stark zu binden. Oder der Boden hat auch einen besonders günstigen pH-Wert, was die Löslichkeit der Phosphorsäure betrifft (vergl. S. 78). Enthält der Boden dagegen einen verhältnismässig grossen Überschuss von Sesquihydroxydkolloiden, die die Gelegenheit haben mit der Phosphorsäure zu reagieren, dann wird der Boden die Phosphorsäure so stark binden können, dass die Verhältnisse für die Organismen ungünstig oder kritisch werden. Die Verhältnisse können eventuell so ungünstig werden, dass sozusagen keine Phosphorsäure sich innerhalb des im Erdboden allgemein herrschenden pH-Gebietes löst. In dem Falle wird es sich auch zeigen, dass Kalkzufuhr von kleiner oder keiner Wirkung wird (siehe die Figuren 3 b, 9 und 12).

Je nach der Menge und dem Mengenverhältnis der Sesquioxyd-, der Kieselsäure- und der Humus-Kolloide eines Bodens, und je nach der adsorptiven Sättigung der Kieselsäure- und Humus-Kolloide mit verschiedenen Kationen wird daher ein Boden dem zugeführten wasserlöslichen Phosphat gegenüber ein sehr wechselndes Bindungsvermögen zeigen. Der Düngungswert des Phosphates wird somit von diesen Verhältnissen stark geprägt.

Es ist in dieser Verbindung von Interesse sich die kolloidchemischen Untersuchungen zu erinnern, die auf den Seiten 89—90 referiert sind. Es geht nämlich aus den Arbeiten Robinson's und Holmes', Anderson's und Mattson's hervor, dass eben die Menge von und das Mengenverhältnis zwischen den im Erdboden vorhandenen Kolloiden von SiO_2 und $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ Faktoren sind, die eine starke Beeinflussung auf den physisch-chemischen Zustand und auf die Eigenschaften des Erdbodens ausüben.

Die Versuchsergebnisse der Serien 15 a—b und 16 zeigen, dass im Erdboden die Zufuhr von Kieselsäure (Na-Silikat) die Löslichkeit der wasserlöslichen, aber an dem Fe- und Al-Hydroxyd stark gebundenen Phosphorsäure befördert. Dadurch wird die schwerlösliche Phosphorsäure leichter und schneller mobilisiert. Wenn nun auch ein Überschuss von Ca vorhanden ist, wie wird sich dann die Phosphorsäure verhalten, wenn man Kieselsäure zuführt? Die Versuche der Serie 12 (S. 66) zeigten, dass, wenn ausser einem mässigen Überschuss von Al auch ein mässiger Überschuss von Ca vorhanden ist, dann wird die Phosphorsäure bei allen pH-Werten oberhalb 5 sehr stark gebunden. Nur in dem pH-Gebiete 6.5—7.5 werden ganz kleine Mengen gelöst vorkommen können (siehe Figur 12). Nun hat kolloidale Kieselsäure ein ausgeprägtes Vermögen Kalk zu adsorbieren (siehe z. B. H. R. Christensen 1924). Man muss daher erwarten, dass sie auf den Kalk auch „desaktivierend“ einwirken kann und dadurch innerhalb eines gewissen pH-Gebietes eine zu starke Bindung der Phosphorsäure als Ca-Phosphat verhindern wird.

Wie die Phosphorsäurebindung vor sich geht, wenn ausser einem mässigen Überschuss von Al und Ca auch ein Überschuss von SiO_2 vorhanden ist, wird aus den Versuchen in Serie 17 hervorgehen.

Serie 17.

Diese Serie umfasste in allem 20 Versuchsflaschen, von denen jede folgende Flüssigkeitsmischung enthielt:

	a	ccm. H_2O
+	12.7	„ 1.024 n AlCl_3 -Lösung
+	15.0	„ 0.956 n CaCl_2 -Lösung
+	3.5	„ Na_2SiO_3 -Lösung = 39.5 Mgr.-Äquiv. SiO_2
+	5.0	„ Na_2HPO_4 -Lösung, 1.031 n m. R. a. PO_4
+	b	„ 0.1021 n NaOH -Lösung
+	c	„ 0.1005 n HCl -Lösung
	= 300	ccm.

Die Flüssigkeitskomponente wurden in der Reihenfolge gemischt, wie hier angegeben. Jede Versuchsflasche enthielt also 12.97 Mgr.-Äquiv. von Al und 14.34 Mgr.-Äquiv. von Ca, samt 5.155 Mgr.-Äquiv. von PO_4 , d. h. genau entsprechende Mengen von diesen Radikalen, wie die Versuchsflaschen der Serie 12. In Serie 17 aber wurden ausserdem 39.5 Mgr.-Äquiv. SiO_2 zugesetzt.

Nach dem Mischen stand die Serie 70 Tage unter täglichem, häufigen Schütteln, wonach sie analysiert wurde. Die gefundenen pH-Werte und Mengen gelöster Phosphorsäure sind in Tabelle 17 aufgeführt. Das Analysenresultat ist ausserdem in Figur 19 als Kurve 2 graphisch dargestellt. Die Kurve 1 der Figur 19 zeigt die Resultate der Versuchsserie 12, wo keine Kieselsäure zugesetzt war.

Tabelle 17.

Nr. der Flasche (Flaske- nummer)	Mgr.-Äquiv. zugesetzt (Mgr.-ekviv. tllsatt)		pH	Mgr.-Äquiv. gelöst (Mgr.-ekviv. opløst)
	HCl	NaOH		PO ₄
1	0.200		4.7	0.254
2	0.100		5.0	.475
3		0.050	.5	.795
4		.102	.6	.508
5		.245	.8	.381
6		.306	6.3	.282
7		.327	.4	.282
8		.347	.5	.178
9		.388	.5	.159
10		.408	.5	.0489
11		.429	.4	.0387
12		.449	.5	.0366
13		.470	.5	.0197
14		.490	.3	.0085
15		.511	.5	.0065
16		.531	.6	.0076
17		.552	8.0	.00198
18		.572	.3	.00114
19		.592	.5	≡ 0.00057
20		.612	.7	≡ 0.00057

Die Figur zeigt mit grosser Deutlichkeit, dass die zugeführte Kieselsäure für alle pH-Werte unterhalb 7 eine Steigerung der Löslichkeit der Phosphorsäure bewirkt hat. In dem pH-Gebiete oberhalb des Neutralpunktes dagegen, zeigt die Phosphorsäure ungefähr dieselbe Löslichkeit, entweder Kieselsäure vorhanden ist oder nicht: In dem alkalischen Gebiete ist scheinbar die OH⁻-Ionenkonzentration so gross, dass sie — wenn ein mässiger Überschuss von Ca da ist — die Bildung

schwer löslicher basischer Ca-Phosphate bewirkt, selbst wenn Kieselsäure vorhanden ist. Sobald aber der pH-Wert kleiner als 7 wird, beobachtet man eine merkbare Steigerung der Löslichkeit, wenn Kieselsäure vorhanden ist (Kurve 2):

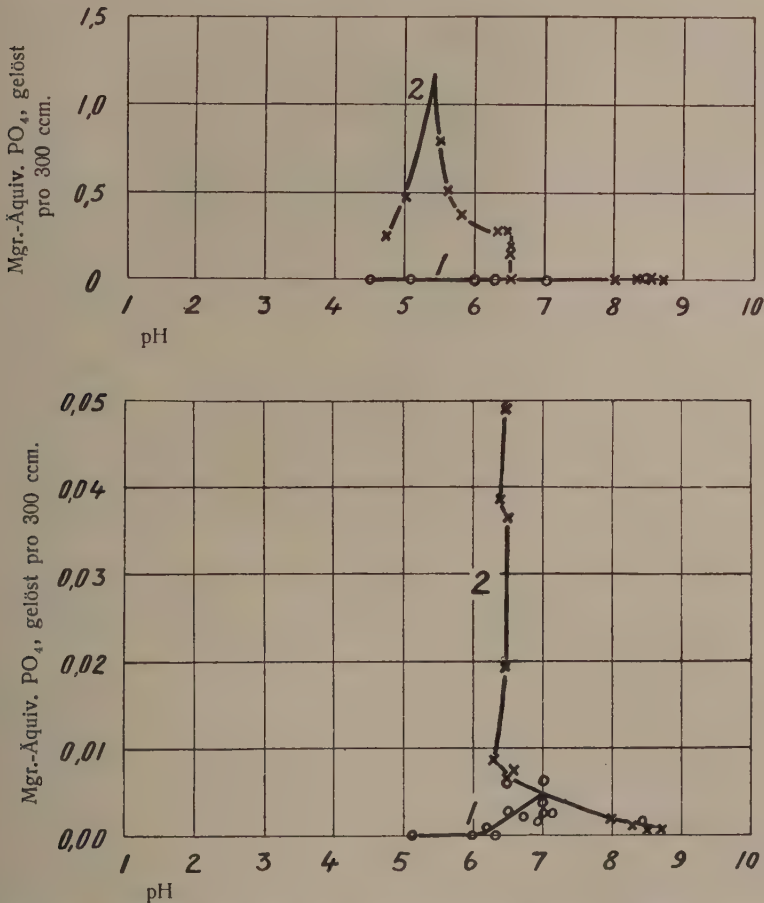


Fig. 19. Die Löslichkeit von PO_4 bei verschiedenem pH, wenn ein mässiger Überschuss von Al und Ca und entweder keine SiO_2 , Kurve 1 (Serie 12) oder ein Überschuss von SiO_2 , Kurve 2 (Serie 17) vorhanden ist.

(Oploseligheten av PO_4 ved vekslende pH, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av såvel Al som Ca og enten ingen SiO_2 , kurve 1 (serie 12) eller et overskudd av SiO_2 , kurve 2 (serie 17).

Die Löslichkeit der Phosphorsäure nimmt zu, je nachdem der pH-Wert unter 7 sinkt, und besonders schnell geschieht dies indem der pH-Wert 6.5 passiert wird. Von nun an kommen sehr bedeutende Phosphorsäuremengen gelöst vor.

Wenn einer Phosphorsäurelösung Ca-Base in genügendem Überschuss zugesetzt wird, dann wird die Phosphorsäure für alle pH-Werte ≥ 5.9 sozusagen vollständig gefällt sein. (Teakle 1928, siehe auch Fig. 12). In dem pH-Gebiete 6.5—5.9 bewirkt daher die Kieselsäure eine Steigerung der Löslichkeit, und von pH = 5.9 an und herab bis zu ca. 5.3 lösen sich stets steigende und bedeutende Phosphorsäuremengen (vergl. auch Serie 11 und Fig. 11). Mit fortgesetzt sinkendem pH-Wert aber nimmt die Menge gelöster Phosphorsäure wieder ab, und dies rührt von dem vorhandenen Al-Überschuss her, der von pH = 5.4 an den Verlauf der Löslichkeitskurve prägt (vergl. Serie 16 und Kurve 3 der Figur 17).

Wir sehen also, dass die Kieselsäure innerhalb eines ziemlich grossen pH-Gebietes ein ausgeprägtes Vermögen hat, die Löslichkeit der Phosphorsäure zu befördern, wenn ein Überschuss von Fe-, Al- und Ca-Base vorhanden ist.

Es geht aus den Versuchsserien 1—17 hervor, dass das Vermögen des Erdbodens seine wasserlösliche Phosphorsäure abzugeben (so dass die Pflanzen befriedigt werden) nicht nur von dem pH-Wert der Bodenlösung abhängig ist, sondern auch von der Menge und dem Mengenverhältnis zwischen den vorhandenen „reaktiven“ Basen (Fe, Al, Ca und Mg) und Säuren (Kieselsäure, Humus, Kohlensäure).

Allein die Bestimmung des pH-Wertes eines Bodens ist daher an und für sich von kleinem oder keinem erklärenden Wert, was das Vermögen des Bodens Phosphorsäure an die Bodenlösung abzugeben betrifft: Sowohl bei saurer, neutraler und alkalischer Reaktion können die Böden, je nach ihrem Aufbau, die Phosphorsäure sehr verschieden binden (vergl. die Figuren 15—19, 3 b und 9).

Nun enthält der Erdboden im allgemeinen desto mehr von den für die Pflanzen notwendigen Kationen je grösser der pH-Wert des Bodenwassers ist (die Kationen sind nicht ausgewaschen). Sofern dann ein Erdboden auch so aufgebaut ist, dass er bei verhältnismässig hohem pH-Wert günstige Zustände für die Phosphorsäurezufuhr an die Pflanzen bedingt (siehe die Figuren 15—19), dann kann man erwarten, dass ein solcher Boden gutes Pflanzenwachstum geben wird. Es ist daher begreiflich, dass man in der Praxis in sehr schwach saurem bis sehr schwach alkalischem Boden im allgemeinen die besten Wachstumsresultate erreicht hat. (Siehe z. B. Aasulv Løddesöl: Jordreaksjonen og jordbrukets kulturplanter. Jordundersøkelsens smaaskrift nr. 16. Meldinger fra Norges Landbruks-høiskole Nr. 3—4, Vol. VIII, 1928). Hier wird die Zufuhr der notwendigen Pflanzennahrungsstoffen in der für die Organismen günstigsten Weise verlaufen können. Was speziell die Phosphorsäure betrifft ist indessen nicht immer der Fall so, und der Boden wird sich dann — trotz des günstigen pH-Wertes — weniger

gut geeignet zeigen (siehe die Figuren 16, 3 b und 9). Es wird in dem Falle notwendig, die Löslichkeit der Phosphorsäure zu befördern und dies kann m. H. von Natriumsilikat oder saurem Humusboden geschehen, das den hemmenden Überschuss des Erdbodens von Sesquioxiden und (oder) Kalk bindet.

In solchen Böden, wo die Phosphorsäure so stark gebunden ist, dass sie für die Organismen nur in äusserst kleinen oder ungenügenden Mengen zugänglich ist, wird also eine Zufuhr von Kieselsäure (Na-Silikat) von grosser Bedeutung sein. Dass eine Kieselsäurezufuhr auf das Pflanzenwachstum eine wirklich befördernde Einwirkung ausübt, und dass sie eben eine gesteigerte Phosphorsäureassimilation der Pflanzen hervorruft, ist durch die bekannten Bodenversuche bei Rothamsted im vorigen Jahrhundert (Russell, 1927, S. 98) nachgewiesen worden. So fand man, dass auf Böden die unter Phosphorsäuremangel litten, die Zufuhr von Natriumsilikat den Gersten-Ertrag steigerte. Zu einem ähnlichen Resultat kamen auch Wolf und Kreutzhage (1884). Hall und Morrison (1906) studierten das Verhältnis näher und kamen zu dem Resultat, dass die Kieselsäure nicht im Boden wirkte, sondern in den Pflanzenzellen und hier ein mit Rücksicht auf die Phosphorsäure gesteigertes Assimilationsvermögen verursachte.

In den späteren Jahren haben besonders O. Lemmermann und seine Mitarbeiter nachgewiesen und hervorgehalten, dass die Kieselsäure eine gesteigerte Phosphorsäureassimilation der Pflanzen im Erdboden hervorruft. Lemmermann und Wiessmann (1922) zeigten so, dass, wenn die Phosphorsäure in Vegetationsgefässen mit Sand nicht genügend vorhanden war, dann wurde das Wachstum der Pflanzen durch Kieselsäurezusatz befördert (kolloidale SiO_2 wirkte am besten). In einer späteren Arbeit (1925) wiesen Lemmermann und Wiessmann nach, dass die Kieselsäure das Wachstum nicht allein beförderte, sondern sie steigerte das Vermögen der Pflanzen die im Boden adsorbierte Phosphorsäure aufzunehmen, wenn diese sparsam vorkam. Die Ursache hierzu war nicht nur in Prozessen in den Pflanzenzellen zu suchen, sie rührte auch von der lösenden Wirkung her, mit der die Kieselsäure, wie es sich zeigte, die Bodenphosphate beeinflusste.

Enthält daher der Boden ungenügende Mengen von Kieselsäurekolloiden, und die Bodenphosphate nur sparsam und ausserdem sehr schwer löslich vorhanden sind, dann übt die Kieselsäurezufuhr eine sehr günstige Einwirkung aus. Lemmermann zeigt deshalb mit Recht daran, dass man zukünftig auf den Kieselsäureinhalt des Bodens mehr Rücksicht nehmen muss.

Neulich hat L e m m e r m a n n (1929) eine Übersicht über eine Reihe neuerer Untersuchungen der Wirkung und der Bedeutung der Kieselsäure gegeben. Er findet (l. c. S. 38), dass die Kieselsäure die Kalkphosphate mehr leichtlöslich zu machen vermag: Sowohl durch Vegetationsversuche als durch Lösungsversuche im Laboratorium wurde gezeigt, dass die Kieselsäure auf Kalziumanhydrophosphat lösend einwirkte.

Wenn wir uns nun erinnern, dass es besonders die Fe-, Al- und Ca-Basen sind, die die Phosphorsäure in dem pH-Gebiet 4—8 sehr stark zu binden vermögen (siehe die Figuren 16, 3 b und 9), dann geht hervor, dass es im Erdboden im allgemeinen diese Basen sein werden, die auf die Phosphorsäure am meisten einwirken. Und eben weil die zugeführte Kieselsäure das Vermögen hat, diese (und auch andere) kolloiddispersen und ionendispersen Basen (Kationen) zu binden, gleichzeitig damit, dass sie die an den Kationen gebundenen PO_4 -Anionen freimacht (siehe die Figuren 17—19), hat sie eine grosse Bedeutung für das Ausnutzen der Bodenphosphate durch die Organismen.

Man kann daher auch erwarten, dass z. B. die Zufuhr von saurem Humusboden (Moor-Boden) an Böden, die an Sesquioxyd-kolloiden reich sind (oder die Zufuhr von einem mineralreichen Boden zu dem sauren Humusboden), die Phosphorsäureassimilation der Organismen dadurch steigern wird, dass die organischen Stoffe die Sesquioxyd-Basen teilweise komplex binden, so dass die vorhandenen Kieselsäurekolloide die Gelegenheit erhalten, sich stärker geltend zu machen. Wo der Untergrund sich an SiO_2 -Kolloiden verhältnismässig reich zeigen müsste, wäre es deshalb mitunter vorteilhaft diesen aufzupflügen.

Die Zufuhr von kolloidaler SiO_2 bewirkt ja auch, dass das Adsorptionsvermögen des Bodens Kationen gegenüber gesteigert wird. Dies kann in vielen humiden und semihumiden Böden sehr nötig sein, wo die Auswaschung den Boden an ionendispersen Basen arm, an kolloiddispersen Sesquioxyd-Basen aber verhältnismässig reich gemacht hat. Wenn ausserdem solche Böden sehr wenig von kolloidaler Kieselsäure enthalten, dann werden sie ausser ihrer Armut an ionendispersen Kationen ein sehr starkes Bindungsvermögen der wasserlöslichen Phosphorsäure gegenüber zeigen. Solche Böden werden daher für die Mikroorganismen und das Pflanzenwachstum sehr ungünstig. (Ein gutes Beispiel hiervon hat man in dem dänischen Heideboden, wo die wichtigsten Pflanzennährstoffe in so kleinen Mengen und ausserdem in einem so schwer ausnutzbaren Zustand zu finden sind, dass der Boden äusserst arm ist. Der dänische Heideboden hat freilich einen sehr grossen Inhalt von Kieselsäure, aber nur ein ganz kleiner Teil dieser kommt

in kolloidalem Zustand vor. Der Inhalt von kolloidalen Sesquioxiden ist dagegen ganz bedeutend. (Weis 1929, S. 147)). Um die Fruchtbarkeit eines solchen Bodens steigern zu können, ist daher eine Zufuhr von kolloidaler Kieselsäure (z. B. als Na-Silikat) nötig. Dadurch wird nicht nur das starke Bindungsvermögen des Bodens der Phosphorsäure gegenüber herabgesetzt, sondern sein Vermögen, die für die Pflanzen notwendigen ionendispersen Kationen festzuhalten und sie zu verhindern ausgewaschen zu werden, wird gestärkt.

Die oben besprochenen Resultate zeigen, dass der wechselnde Inhalt von kolloidaler Kieselsäure eine eingreifende Beeinflussung auf die Eigenschaften des Bodens ausübt. Es wird deshalb erforderlich, dass man das Kieselsäure- (und auch das Humus-)Düngungs-Problem zu einer eingehenden Untersuchung aufnimmt. Eine fortgesetzte Besprechung dieser Verhältnisse führt indessen aus dem Rahmen dieser Arbeit. Es gilt aber für die Phosphorsäure im Erdboden — wie schon voran hervorgehoben — dass man auch den Inhalt des Erdbodens von Kieselsäure-, Sesquioxyd- und Humus-Kolloiden bedeutende Aufmerksamkeit widmet. Erst dann wird man das sehr wechselnde Vermögen der verschiedenen Bodenarten, zugeführte, wasserlösliche Phosphate zu binden und Phosphorsäure an die Boden-Lösung abzugeben, erkennen und beeinflussen können.

6. Literaturverzeichnis.

Actes de la IVième Conference internationale de pedologie. Rome 12—19 mai 1924.
1926 Rome 1926.

Anderson, M. S. and Mattson, Sante:

1926 Properties of the colloidal soil material. U. S. Dept. of Agr.
Departm. Bull. No. 1452, November 1926.

Annual reports on the progress of chemistry (issued by the Chemical Society),
1924—27 London, Bd. XXI—XXIV. 1924—27.

Arihenius, O.:

1926 Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum. Leipzig 1926.

Atkins, W. R. G. and Wilson, E. G.:

1926 The colorimetric estimation of minute amounts of compounds of
silicon, of phosphorus and of arsenic. *Biochem. Journal* **20**, 1223,
1926.

Attack, F. W.:

1915 A new reagent for the detection and colorimetric estimation of
aluminium. *Journ. Soc. Chem. Industr.*, **34**, 936, 1915.

Auten, J. T.:

1923 Organic phosphorus of soils. *Soil Science* XVI, 281, 1923.

Barthel, Chr.:

1923 A review of the present problems and methods of agricultural bac-
teriology. Works publ. by the Knut and Alice Wallenberg Found-
ation. Stockholm 1923.

Base Exchange in Soils:

1924 A general discussion held by the Faraday Society, Dec. 1924. Aber-
deen, The University Press. *Transact. Faraday Soc.*, Bd. XX, 1925.
p. 551. *Hissink, D. J.:* Introductory Paper.
p. 567. *Comber, N. M.:* The role of the electronegative ions in
the reactions between soils and electrolytes.
p. 605. *General discussion.*

Bassett jr., Henry:

- 1908 Beiträge zum Studium der Kalziumphosphate. *Z. f. anorg. Chem.*, **59**, 1, 1908.
- 1917 The phosphates of calcium. *Journ. of Chem. Soc. of London*, **111**, 620, 1917.

Beretning om forsøg med fosforsyregødninger udførte i landboforeninger i Jylland

- 1913 1905—1910. *Tidsskr. f. Landbrugets planteavl*, **20**, 1913.
- I: *Christensen, H. R.*: Jordbundsundersøgelser i forbindelse med forsøgene.

Berg, Georg:

- 1929 Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Leipzig 1929.

Billmann, E.:

- 1927 Electrode à quinhydron et ses applications. *Bull. de la Soc. Chim. de France*. 1927.

Bjerrum, Niels:

- 1928 Udvikling af vore nuværende Anskuelser om Saltenes natur. *Fysisk Tidsskrift*. København. Nr. 4, 1928.
- 1929 Neuere Anschauungen über Elektrolyte. *Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft*, 62 Jahrg. Nr. 5, 1929, S. 1091.

Britton, Thomas Stanley:

- 1925 Electrometric studies of the precipitation of hydroxides. *Journ. of Chem. Soc. of London*, **127**, II, 1925. Part I, p. 2110. Part II, p. 2120. Part III, p. 2142. Part IV, p. 2148.
- 1927 a Electrometric study of the precipitation of phosphates. *Journ. of Chem. Soc. of London* 1927, p. 614.
- 1927 b The soluble alkaline earth aluminates. *Journ. of Chem. Soc. of London* 1927, p. 422.
- 1927 c Electrometric study of the precipitation of silicates. *Journ. of Chem. Soc. of London* 1927, p. 425.

Burghes, P. S.:

- 1923 Comparison of "active" aluminium and hydrogen ion concentration of widely separated soils. *Soil Science* XV, 407, 1923.

Christensen, H. R.:

- 1922 Studier over jordbundsbeskaffenhedens indilydelse paa bakterielivet og stofomsætningen i jordbunden. II. Undersøgelser over jordens mannitomsættende evne. Tidsskr. for Planteavl, **28**, København 1922.
- 1924 Kalkspørsmålet i belysning af den nyere jordbundsforskning. Tidsskr. for Planteavl, **30**, København 1924.

Cameron and Hurst:

- 1904 Journ. Amer. Chem. Society, **26**, 885, 1904.

Comber, N. M.:

- 1924 The role of the electronegative ions on the reaction between soils and electrolytes. Siehe: Base Exchange in soils.

Comptes rendus de la deuxième commission de l'Association internationale de la

- 1926 Science du Sol. Vol. A. Groningen 1926.
p. 174. *Hissink, J.:* What happens to the lime when soil is limed?
p. 208. *Page, H. J.:* The investigations of K. K. Gedroiz on base exchange and absorbtion. A resumè.
p. 232. *Page, H. J.:* The nature of soil acidity.

Comptes rendus de la deuxième commission de l'Association internationale de la

- 1927 Science du Sol. Vol. B. Groningen 1927.
p. 10. *Odén, Sven:* Discussion on soil acidity.

Denigès, C.: Determination quantitative des plus faibles quantités des phosphates

- 1921 dans les produits biologiques par la méthode ceruleo-molybdique. C. R. Soc. Biol., Paris, 84, No. 17, 875—877. Siehe auch: C. P. Acad. des Sc., Paris, 1920, 171, 802.

Gaarder, Torbjørn og Hagem, Oscar:

- 1921 a Salpetersyredannelse i udyrket jord. I. Orienterende Analyser. Meddelelser fra Vestlandets forstlige forsøksstation nr. 4, 1921.
- 1921 b Versuche über Nitrifikation und Wasserstoffionenkonzentration. Bergens Museums Aarbok 1919—20. Naturv. række nr. 6.
- 1923 Nitrifikation in sauren Lösungen. Bergens Museums Aarbok 1922—23. Naturv. række nr. 1.
- 1928 Salpetersyredannelse i udyrket jord. II. Nitrifikationens avhengighet av vandstofionkonzentrationen. Meddelelser fra Vestlandets forstlige forsøksstation nr. 11, 1928.

Gedroiz, K. K.:

- 1926 Chemische Bodenanalyse. Berlin 1926.

Gericke, S.:

- 1928 Die Verteilung von Phosphorsäure und Kalium im Boden. Z. f. angew. Chem. **41**, 52, 1928. Referat: Chemical Abstracts **22**, 3011, 1928.

Goldschmidt, V. M.:

- 1928 Om dannelse av laterit som forvittringsprodukt av norsk labradorsten. Festskrift til H. Sørli. Oslo 1928.

Gordon, N. E. and Starkey, E. B.:

- 1921 Influence of soil colloids on availability of salts. Soil Science XIV, 1, 1922.

Gordon, N. E. and Wiley, R. C.:

- 1922 Adsorption of plant food by colloidal silica. Soil Science XIV, 441, 1922.

Gordon, N. E. and Flenner, A. L. and Lichtenwalner, D. C.:

- 1923 Adsorption and replacement of plant food in colloidal oxides of iron and aluminium. Soil Science XV, 157, 1923.

Hall and Morrison:

- 1906 Proceedings Royal Soc., Bd. 76, 455, 1906.

Hillebrand, W. F.:

- 1919 The analysis of silicate and carbonate rocks. Washington 1919.

Hissink, D. J.:

- 1922 Internat. Mitteilungen f. Bodenkunde, XII, 81, 1922.
1924 Introductory paper. Siehe: Base Exchange in Soils.

Joffe, J. S. and Mc. Lean, H. C.:

- 1926 Colloidal behaviour of soils and soil fertility: II. The soil complex capable of base exchange and soil acidity. Soil Science XXI, 181, 1926.
1928 a Colloidal behaviour of soils and soil fertility: IV. Anion effect on the precipitation reactions and degree of dispersion of aluminium and iron hydroxides. Soil Science XXVI, 47, 1928.
1928 b V. The distribution of soluble and colloidal iron and aluminium in soils. Soil Science XXVI, 317, 1928.
1928 c Probable influence of anions on aluminium solubility in soils. Proc. and Papers of the first internat. Congress of Soil Science II, 230, Washington 1928.

Kappen, H. und Bollenbech, K.:

- 1925 Über die Bedeutung der Aciditätsformen der Böden für das Löslichwerden schwerlöslicher Phosphate. Z. f. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde. Teil A IV, 1, 1925.

Lemmermann, O.:

- 1929 Zur Frage der Kieselsäurewirkung. Z. f. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde. Teil A XIII, 28, 1929.

Lemmermann, O. u. Wiessmann:

- 1922 Die ertragssteigernde Wirkung der Kieselsäure bei unzureichender Phosphorsäureernährung der Pflanzen. Z. f. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde. Teil A I, 185, 1922.
- 1925 Untersuchungen über die Ursache der ertragssteigernden Wirkung der Kieselsäure. Z. f. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde. Teil A IV, 265, 1925.

Linderstrøm-Lang, K.:

- 1928 Om den titrimetriske bestemmelse af syrer og baser i vilkaarlig opløsningsmiddel. Dansk tidsskrift for farmaci, II, 201, 1928.

Line, J.:

- 1926 Aluminium and acid soils. Journ. of Agricultural Science, XVI, 335, 1926.

Lorah, James R., Tartar, Herman V. and Wood, Lillian:

- 1929 A basic phosphate of calcium and of strontium and the adsorption of calcium hydroxide by basic calcium phosphate and by tricalcium phosphate. Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 1097, 1929.

Lundblad, Karl:

- 1924 Ett bidrag til kännedomen om brunjords- eller mulljords-typens egenskaper och degeneration i Södra Sverige. Medd. från Statens Skogsförsöksanstalt. H. 21, Nr. 1, 1924.

Magistad, O. C.:

- 1925 The aluminium content of the soil solution and its relation to soil reaction and the plant growth. Soil Science XX, 181, 1925.

Marais, J. S.:

- 1922 The comparative agricultural value of insoluble mineral phosphates of aluminium, iron and calcium. Soil Science XIII, 355, 1922.

Mattson, Sante:

- 1928 a The electrokinetic and chemical behaviour of the aluminium-silicates. Soil Science XXV, 289, 1928.
- 1928 b The CaCO_3 -soil equilibrium and the lime requirement. Soil Science XXV, 429, 1928.
- 1928 c The influence of the exchangeable bases on the colloidal behaviour of soil materials. Proc. and Papers of the first internat. Congress of Soil Science II, 185, Washington 1928.

Mattson, Sante:

- 1928 d Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ Ratio. Ibid. II, 199, 1928.

Michaelis, L.:

- 1922 Die Wasserstoffionenkonzentration. Teil I. Berlin 1922.
1925 The effects of ions in colloidal systems. Baltimore 1925.

Miller, Lewis B.:

- 1923 U. S. Publ. Health. Rep. 38, 1995, 1923.
1928 Retention of phosphate by hydrated aluminium and its bearing on phosphate in the soil solution. Soil Science XXVI, 435, 1928.

Müller, Robert:

- 1928 Der Aufbau der chemischen Verbindungen. Stuttgart 1928.

Odén, Sven:

- 1927 a Discussion on soil acidity. Siehe Comptes rendus etc. Groningen 1927, Vol. B, p. 10.
1927 b Om jordens surhetsgrad, buffertverkan och kalkbehov. Meddelande No. 318, från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Avd. för landbrukskemi No. 37, Stockholm 1927.

Oswald, Hugo:

- 1926 Åkerjordens reaktion och kalkbehov. Sveriges allmänna landbrukssälls kapers skrifter, No. 30, Stockholm 1926.

Page, H. J.:

- 1926 a The investigations of K. K. Gedroiz on base exchange and adsorption. A resumé. Siehe: Comptes rendus etc..
1926 b The nature of soil acidity. Siehe: Comptes rendus etc.

Petterson, P. P.:

- 1911 Effect of heat and oxidation on the phosphorus of the soil. Research Bulletin No. 19. Agricultural Experiment Station of the University of Wisconsin. Dec. 1911.

Proceedings and Papers of the First international Congress of Soil Science convened in Washington D. C., June 13—22, 1927, Washington D. C. 1928.

Ramann, E.:

- 1911 Bodenkunde. Berlin 1911.

Robinson and Holmes:

- 1924 U. S. Dept. Agri. Bull. 1311, 1924.

Rossmann, C. A.:

- 1927 Retention of phosphorus by soil colloids. Soil Science XXIV, 465, 1927.

Russell, Edw. J.:

- 1927 Soil conditions and plant growth. Fifth Ed., London 1927.

Stoddard:

- 1909 Journ. Industr. & Engin. Chem. I, 69, 1909.

Stoklasa, Julius:

- 1911 Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden. Zentr.-Blatt für Bakt. etc. II. Abt. 29, 385, 1911,
Landwirtschaftl. Versuchsstationen 38, 197, 401, 42, 439, 45, 161.

Tamm, Olof:

- 1922 Om bestämning av de oorganiska komponenterna i markens gel-komplex. Medd. från Statens Skogförsöksanstalt. H. 19, nr. 4, 1922.
1924 Experimental studies on chemical processes in the formation of glacial clay. Sveriges geologiska Undersökning. Ser. C, No. 333, 1924.

Teakle, L. J. H.:

- 1928 Phosphate in the soil solution as affected by reaction and cation concentrations. Soil Science XXV, 143, 1928.

Thomas, Arthur W. and Johnson, L.:

- 1923 The mechanism of the mutual precipitation of certain hydrosols. Journ. of the American Chem. Soc., Vol. XLV, no. 11, 1923.

Thresh and Beale:

- 1925 The examination of waters and water supplies. 3 Ed., London 1925.

Truog, E.:

- 1916 The utilization of phosphates by agricultural crops, including a new theory regarding the feeding power of plants. Research Bulletin No. 41. Agricultural Experiment Station of the University of Wisconsin. Nov. 1916.

Truog and Parker:

- 1920 Lime maintains availability of phosphates. Wisconsin State Bull. 323, 55, 1920.

Ungerer, E.:

- 1927 Über schwerlösliche Phosphate. Z. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. Teil A IX, 321, 1927.

Veibel, Stig:

- 1923 The quinhydrone electrode as a comparison electrode. Journ. of Chem. Soc. of London **123**, 2203, 1923.

Waksman, Selman A.:

- 1927 Principles of soil microbiology. Baltimore 1927.

Weibull, M.:

- 1911 Tidskrift för landtmän, 32 Aarg., 1911.

Weis, Fr.:

- 1929 Fysiske og kemiske undersøgelser over danske hedejorder. Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Biologiske Meddelelser VII, 9. København 1929.

Wendt, G. L. and Clarke, A. H.:

- 1923 An electrometric study of the neutralization of phosphoric acid by calcium hydroxide. Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 881, 1923.

Wiegner, Georg:

- 1918 Boden und Bodenbildung. Leipzig 1918.
1925 Disperzität und Basenaustausch (Ionenaustausch). Kolloid-Zeitschrift 1925. Ergänzungsband zum 36. Band. Zsigmondy-Festschrift.

Wityn, J.:

- 1924 Die Fruchtbarkeit des Bodens in ihrer Beziehung zur Bodenacidität. Vortrag zu den IV. internat. Kongress d. Bodenkunde zu Rom 1924. Riga 1924.
1926 Über die bessere Ausnutzung der im Boden befindlichen Phosphorsäure. Z. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. Teil A IV, 27, 1926.

Wolf und Kreutzhage:

- 1884 Landwirtschaftl. Versuchsstat. **30**, 161, 1884.

Wrangell, M. v.:

- 1920 Landwirtschaftl. Versuchsstat. **96**, 1, 1920.
1926 Über Bodenphosphate und Phosphorsäurebedürftlichkeit. Landw. Jahrbücher, **63**, 627, 1926.

Wrangell, M. v. und Koch, E.:

- 1926 Die Löslichkeitsgesetze in ihrer Anwendung auf tertiärer Phosphate. Ibid. **63**, 677, 1926.

Wrangell, M. v. und Haase, W.:

- 1926 Über den Phosphorsäuregehalt natürlicher Bodenlösungen. Ibid. **63**, 707, 1926.

Zsigmondy, R.:

- 1926 Über feinporige Filter und neue Ultrafilter. Biochem. Zeitschrift
171, 198, 1926.

Aarnio, B.:

- 1928 Influence of adsorbed ions on soil reaction. Proceedings and
Papers of the first internat. Congress of Soil Science, Vol. II, 65, 1928.

Åslander:

- 1928 Nordisk Jordbrugsforskning, 1928, S. 177. København 1928.

7. Sammenfattende oversikt.

Innledning	s. 125
Undersøkelsene	125
Fremgangsmaate og analysemetoder.....	125
Opløseligheten av ferrihydroksyd	127
— " — " ferrifosfat.....	127
— " — " aluminiumhydroksyd	128
— " — " aluminiumfosfat	128
— " — " kalciumfosfat.....	129
— " — " magnesiumfosfat.....	130
Oversikt over resultatene av seriene 1—14	131
Almindelige betraktninger over forholdene i jordbunnen	133
De senere års undersøkelser over fosforsyrens binding	135
Faktorer som innvirker på fosforsyrens binding og frigjøring i jordbunnen	135

Innledning.

Fosforsyren bindes så sterkt i jordbunnen at jordvannet inneholder bare ytterst små mengder oppløst, selv om der tilføres jorden adskillig av vannopløselige fosfater. I den naturlige jordvæske er der i almindelighet oppløst en fosforsyremengde varierende mellem kun ca. 0.02 og 1—2 mgr. P_2O_5 pr. liter. Det er derfor en viktig opgave å bringe jordbunnen i en slik fysisk-kjemisk tilstand at dens innhold av vannopløselig fosforsyre blir lett tilgjengelig for mikroorganismene og plantene.

Endel forskere mener at det er kolloidene i jorden og disses „adsorberende“ evne som er hovedårsaken i fosforsyrens sterke binding; den kjemiske natur av de vannopløselige fosfater som finnes i jorden eller tilføres denne, ansees derimot for å være av mindre viktighet. Andre forskere antar at fosforsyren bindes rent „kjemisk“ og mener at det især er Fe-, Al-, Ca- og Mg-basene i jorden som må tillegges den utpregede bindingsevne overfor fosforsyren.

Det er derfor av interesse å undersøke hvorledes fosforsyrens oppløselighet veksler med vekslende reaksjon (pH-verdi), når der er tilstede vekslende mengder av slike anorganiske baser (kationer), som i almindelighet forekommer i jordbunnen og som med fosforsyren evner å danne mer eller mindre tungt oppløselige fosfater. Ved å undersøke forholdene i vandige anorganiske salt-opløsninger kan man få en rekke oppløselighetsdata, som vil kunne bidra til å klargjøre spørsmålet om fosforsyrens binding — og frigjøring — i jordbunnen.

I dette arbeide berettes om resultatet av en undersøkelse over fosforsyrens oppløselighet i vandige elektrolyt-blandinger av vekslende reaksjon, når der her forekommer sådanne baseradikaler som Fe, Al, Ca og Mg. Undersøkelsene blev påbegynt høsten 1926 og avsluttedes vinteren 1928.

Undersøkelsene:

Fremgangsmaate og analysemetoder.

Den enkelte forsøksserie blev fremstillet på følgende måte: I 500 ccm.s glassflasker med innslepen glassprop innførtes vekslende mengder av kullsyrefritt destillert vann og vandige elektrolyt-opløsninger slik at totalvolumet av den vandige oppløsning i hver flaske altid blev 300 ccm. Bortset

fra at seriens flasker tilsattes forskjellige mengder av enten saltsyre eller natronlut — for å opnå vekslende reaksjon (pH-verdi) i oppløsningene — så tilførtes hver flaske (i serien) alltid den samme mengde av hver enkelt av de øvrige benyttede elektrolytopløsninger. De elektrolytopløsninger (væskekomponenter) som benyttes i den enkelte forsøksserie innføres i flaskene i den rekkefølge hvori de er opført i tekstoversikten for hver enkelt serie. (For serie 6 er f. eks. væskekomponentene og deres rekkefølge opført i teksten side 35).

Seriers flasker stod derpå tilproppet ved almindelig værelsetemperatur (18—20° C), inntil der hadde innstillet sig likevekt. Herunder blev de daglig rystet godt gjentagne ganger. Når likevektstilstanden — efter kortere eller lengere tid — hadde innstillet sig i forsøksserien, blev der av hver flaske tatt en tilstrekkelig stor prøve til analyse på oppløste bestanddeler: Prøven blev først filtrert gjennom et Zsigmondy-membran-ultrafilter (Zsigmondy 1926) for å befries fra uoppløste finpartikler.¹⁾ Under filtreringen hindredess luftens kullsyre fra å innvirke på prøven og forandre dennes pH-verdi. (Kun de filtratporsjoner av prøven benyttedes til analyse som gikk gjennom ultrafiltret med samme og uforandrede pH-verdi). I bestemte volummengder av ultrafiltratet analyseres på innholdet av oppløste stoffer. Den fundne mengde oppløst stoff blev derpå omregnet til å gjelde for hele den vandige oppløsning i forsøksflasken — 300 ccm. — og finnes opført i tabellene 1—17 som antal mgr.-ekvivalenter stoff oppløst pr. 300 ccm.

pH-verdien bestemtes v. hj. av Biilmanns kinhydronelektrode, idet Stig Veibels standardelektrode benyttes (Veibel 1923). Hvor kinhydronelektroden ikke kunde benyttes utførtes bestemmelsen enten v. hj. av platinvannstoffelektroden (med Michaelis' „mettede kalomelektrode“ som standardelektrode) eller også kolorimetrisk.

Den oppløste fosforsyre blev felt som ammoniumfosforsyremolybdat på vanlig vis og bestemtes vektanalytisk efter Woy som fosformolybdensyreanhydrid. Såfremt der bare forekom oppløst ytterst små mengder blev fosforsyren bestemt kolorimetrisk efter Denigès' metode (Denigès 1921, Atkins and Wilson 1926).

Til bestemmelsen av oppløst aluminium og jern avmåltes to ultrafiltrat-porsjoner (A og B). I den ene porsjon (A) blev aluminium og jern felt som basisk eddiksure salter og (eller) som fosfat, hvis også fosforsyre forekom oppløst. Der tilsattes først eddiksyre og derpå tildryppedes ammoniak (under god omrøring) inntil blandingen viste en pH-verdi = 4.7 (indikator: bromresolgrønt). Er der nemlig overskudd av fosforsyre og dessuten kalcium i analyseprøven, så utfelles også kalkfosfat (fig. 10—11), hvis der først tildryppes ammoniak til svak alkalisk reaksjon. Såfremt derfor eddiksyren tilsettes tilslut risikerer man under disse forhold at der utfelles kalkfosfat og at ikke al kalkfosfaten får tid og anledning til å gå i oppløsning igjen.

Sesquioksydbunnfallet blev tørret, glødet og veiet, hvorefter den eventuelt tilstedeværende fosforsyreanhydrid-mengde bestemtes i det opsluttede og utlutede bunnfall. Dermed var analyseprøvens innhold av sesquioksyder ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) bestemt. Innholdet av jern (Fe_2O_3) bestemtes særskilt i ultrafiltratporsjon B, hvorefter innholdet av aluminium (Al_2O_3) blev fastsat pr. differens, såfremt både aluminium og jern forekom i oppløsningen. Innholdet av oppløst jern bestemtes v. hj. av Mohrs jodometriske metode på vanlig vis.

Inneholdt analyseprøven meget små mengder av aluminium og jern, så benyttes til kvantitativ påvisning kolorimetriske metoder: Aluminium bestemtes v. hj. av Attacks Alizarin-S-metode (Attack 1915) og jern bestemtes v. hj. av sulfocyanatmetoden (se f. eks. Thresh and Beale 1925).

Oppløst kalcium og magnesium bestemtes i filtrat + vaskevann fra sesquioksydfellingen, når sesquioksyder var tilstede. Kalcium blev felt som oksalat i svak eddiksur oppløsning (efter Hillebrand 1919). Kalciumoksalatet oppløstes i svovlsyre, hvorefter oppløsningen titrerter med $\frac{n}{50}$ permanganat.

¹⁾ Vedrørende apparatur og teknikk kan henvises til f. eks. Jander-Zakowski: Membranfilter, Cella- und Ultra-Feinfilter, Leipzig 1929 (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.).

I filtrat + vaskevann fra kalciumfellingen blev magnesium felt som magnesiumammoniumfosfat (etter Hillebrand 1919) og veiedes som magnesiumpyrofosfat.

Det gjelder for de benyttede analysemetoder at for hver ny forsøksserie blev der utført blindforsøk med de anvendte reagenser. (Som analyseprøve benyttedes da et med ultrafiltratanalyseprøven likestort volum destillert vann. Forøvrig var fremgangsmåten nøyaktig den samme. Og ved utregningen av analyseresultatene blev der tatt hensyn til resultatet av blindprøveanalyserne).

Opløseligheten av ferrihydroksyd.

Serie 1. Her benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 15. Der var altså ikke fosforsyre tilstede. Under disse forhold vekslet oppløseligheten av jern med pH-verdien som fremstillet i tab. 1 og fig. 1, s. 16—17: Jernet utfeltes hurtig av væskeblandingen som ferrihydroksyd (oksyklorid) etterhvert som pH-verdien steg fra ca. 2 til 3.8. Mellom pH = 3.8 og 5.2 forekom der alene små spor av jern i oppløsningen, og ovenfor 5.2 var praktisk talt alt jern utfelt. Når altså pH-verdien er sunket til ca. 3.8 vil der begynne å gå merkbare mengder av jern i oppløsning, såfremt der ikke er fosforsyre tilstede.

Opløseligheten av ferrifosfat.

Serie 2. Her benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 19. Der var altså tilstede ekvivalente mengder av jern og fosforsyre.

Under disse betingelser vekslet oppløseligheten av jern og fosforsyre med pH-verdien slik som vist i tab. 2 og fig. 2 (s. 20—21). Når pH blir større enn 1.3 begynner der å utfelles ferrifosfat (ferrihydroksyfosfat). Med fortsat stigende pH-verdi utfelles både fosforsyre og jern meget hurtig. Den utfelte ferrifosfatmengde når maksimum ved pH = 2.2. Men såvel av fosforsyre som av jern er der fremdeles adskillig oppløst ved denne pH-verdi. Etterhvert som pH-verdien stiger videre fra 2.2 og opover, hydrolyseres det utfelte ferrifosfat mer og mer og fosforsyre går i oppløsning i økende mengder, mens jern forblir utfelt som hydroksyd. Man ser at den oppløste fosforsyre bevirker at praktisk talt alt jern er utfelt, allerede når pH-verdien er steget til 3 (sml. fig. 1 (serie 1) hvor der ikke er fosforsyre tilstede).

Når der er tilstede ekvivalente mengder av jern og fosforsyre har altså fosforsyren minimum av oppløselighet ved pH = 2.2, men selv ved denne pH-verdi forekommer der oppløst adskillig fosforsyre.

Serie 3 a. Her benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 22. Der er altså tilstede et forholdsvis lite overskudd av jern i forhold til fosforsyre (mgr.-ekv. Fe: mgr.-ekv. PO_4 = ca. 3:1). Under disse betingelser veksler fosforsyrens oppløselighet med pH-verdien som vist i tab. 3 a og fig. 3 a (s. 23—24). Overskuddet av jern bevirker at fosforsyren utfelles nesten fullstendig i pH-området 2.9—3.9. Men når pH-verdien stiger fra 3.9 og opover, går der merkbare og stadig voksende fosforsyremengder i oppløsning. Et forholdsvis lite overskudd av ferrihydroksyd kan altså ikke hindre vannets hydrolyserende innvirkning på det utfelte ferrifosfat og frigjøring av fosforsyre, når pH blir større enn 4.

Serie 3 b. Her var der tilstede et stort overskudd av jern i forhold til fosforsyre. De benyttede elektrolytopløsninger er angitt s. 26. Man ser at forholdet mgr.-ekv. Fe: mgr.-ekv. PO_4 = ca. 14:1. Analyseresultatene er angitt i tab. 3 b og fig. 3 b (s. 25—26). Det fremgår av fig. 3 b at når der er tilstede, et betydelig overskudd av jern så bindes fosforsyren overmåte sterkt i hele pH-området 3.8—7.5 og praktisk talt ethvert spor av fosforsyren er her fjernet fra den vanlige oppløsning. Når pH-verdien nærmer sig 8 begynner der å oppløses fosforsyre, men i ytterst små mengder og først ovenfor pH = 8.3 iakttas en sterkere stigning i fosforsyrens oppløselighet.

Man ser således (sammenlign figurene 2, 3 a og 3 b) at alt etter mengden av det tilstedeværende ferrihydroksyd bindes den tilførte fosforsyre mer eller mindre omfattende i pH-området 3—8. Jo større overskuddet av jern er desto mere omfattende foregår bindingen ved den enkelte pH-verdi og desto mere omfattende blir også det pH-område hvori fosforsyren viser minimum av oppløselighet.

Opløseligheten av aluminiumhydroksyd.

I serie 4a benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 27. Her var der altså ikke tilstede nogen fosforsyre. Umiddelbart efter blandingen av væskekomponentene iakttokes de forhold som finnes opført i tab. 4a (s. 28). Allerede ved $\text{pH} = 4.15$ foregik begynnende utfelling av aluminiumhydroksyd (-oksyklorid), men etter nogen tid begynte det bunnfall som var fremkommet i flaskene å oppløses igjen, helt eller delvis, samtidig som pH -verdien avtok noget. Dette fremtrer tydelig når resultatene i serie 4a (tab. 4a) sammenlignes med dem i serie 4b.

Serie 4b (tab. 4b, s. 28) adskiller sig fra serie 4a alene deri at den stod i 5 døgn efter blandingen (da hadde likevekt innstillet sig), hvorefter den blev analysert. I kloridholdige oppløsninger iakttaes altså fremkomsten av et stabilt aluminiumhydroksydbunnfall, først når pH -verdien er blitt større enn 4.5.

Hvorledes utfellingen av aluminium forløper med fortsatt stigende pH fremgår av tabellene 4b og 4c og fig. 4 (s. 30—31). Praktisk talt alt aluminium finnes utfelt som hydroksyd i pH -området 6—7.5, og minimum av oppløselighet iakttaes ved $\text{pH} = 6.5$. Idet pH -verdien stiger over 7.5 begynner aluminium å gå i oppløsning som aluminat.

Serie 5. Her benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 31. Hvis der ikke er klorioner men sulfationer tilstede i væskeblandingen, så foregår utfellingen av aluminiumhydroksydet slik som vist i tab. 5 og fig. 5 (s. 32—33): Straks efter blandingen av væskekomponentene fremkom et tilsynelatende helt stabilt bunnfall allerede ved $\text{pH} = 3.9$. Sammenlignes oppløselighetskurvene i fig. 4 og fig. 5 med hinannen, så sees at den venstre kurvegren parallelforskyves praktisk talt én pH -enhet opover i pH -skalaen, når klorider er tilstede. Men ovenfor $\text{pH} = 6.2$ viser kurvene i fig. 4 og fig. 5 så å si helt overensstemmende forløp. Klorionene gjør sig således bare gjeldende ved en sur reaksjon $< \text{pH} = 6.2$ og øver altså alene innvirkning på aluminiumhydroksydets basiske egenskaper, antagelig under dannelse av aluminiumoksyklorider, lettere dispergerbare enn det tilsvarende hydroksyd.

Opløseligheten av aluminiumfosfat.

I serie 6 inneholdt de benyttede elektrolytopløsninger ekvivalente mengder av aluminium og fosforsyre (se s. 35). Under disse betingelser vekslet oppløseligheten av aluminium og fosforsyre med pH -verdien slik som vist i tab. 6 og fig. 6 (s. 35—36). Av fig. 6 fremgår at såsnart som pH -verdien stiger til 2.9 iakttaes begynnende utfelling av aluminiumfosfat (-hydroksyfosfat), og allerede ved $\text{pH} = 3.7 - 3.9$ viser fosforsyren et utpreget oppløselighetsminimum. Men såvel her som ved høiere pH -verdier gjør hydrolysefenomenene sig sterkt gjeldende — se fig. 6 — og bevirker at adskillig fosforsyre oppløses, og det i økende mengde med fortsatt stigende pH -verdi. Den oppløste fosforsyre bevirker at der bare finnes spor av aluminium i oppløsningen ovenfor $\text{pH} = 4$ (sml. med fig. 4—5).

Serie 7. Her benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 37. Der var altså også her tilstede ekvivalente mengder av aluminium og fosforsyre.

Underserie I. Analyseresultatet av denne serie er opført i tab. 7, underserie I, og det er fremstillet grafisk i fig. 7 som kurve I (s. 38—39). Sammenlignes forløpet av kurve I med forløpet av kurven i fig. 6 (s. 36) så fremgår at kurvene viser et helt overensstemmende forløp. Hvad enten der er klorider tilstede (serie 6, s. 35) eller ikke (serie 7, underserie I, s. 37) så foregår altså utfellingen av fosforsyren som aluminiumfosfat på ett og samme vis.

I serie 6 og serie 7 underserie I, fikk fosforsyre og aluminium anledning til å reagere med hverandre som ioner, forinns pH -verdien fiksertes gjennom tilsetning av natriumhydroksyd (se s. 35 og s. 37).

Underserie II. Den tilstand hvori aluminium forekommer — enten som ion, eller kolloidal dispergert som, eller også utfelt som hydroksyd — øver imidlertid innflytelse på dets reaksjonsevne overfor fosforsyren. Dette vil fremgå av underserie II (s. 38), hvor som sedvanlig væskekomponentene finnes opført i den rekkefølge hvori de blev blandet sammen. Fosforsyren

utfelles under disse betingelser som vist i tab. 7 serie II og fig. 7 kurve II (s. 38—39). I denne serie begynner der å utfelles aluminiumhydroksyd når 0.5 mgr.-ekv. NaOH er tilsatt (nr. 1 i tabellen) og den utfelte hydroksydmenge øker proporsjonalt med den fra nu av tilførte NaOH-mengde inntil ca. 4.2 mgr.-ekv. er tilsatt (nr. 10 i tabellen), da alt aluminium forekommer utfelt som hydroksyd. Når derfor natriumhydrofosfatopløsning tilsettes flaskene nr. 1—10 får fosforsyren etterhvert å reagere med avtagende mengder av aluminiumioner og med tilsvarende tiltagende mengder av utfelt aluminiumhydroksyd. Sammenlignes forløpet av kurvene II og I i figur 7, sees at jo mere av aluminiummengden der finnes utfelt som hydroksyd desto mindre er den fosforsyremengde som blir overført i uopsløselig aluminiumfosfat. Der bindes imidlertid adskillig fosforsyre selv om alt aluminium forekommer utfelt som hydroksyd og reaksjonen er neutral eller svak alkalisk (nr. 9—10). Når der er aluminiumhydroksydgel tilstede vil altså bindingsevnen også avhenge av hvor meget av gelet får anledning til å komme i berøring med den fosfatholdige oppløsning.

I seriene 8a—b benyttes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 42 og s. 44. Her var der altså tilstede et forholdsvis lite overskudd av aluminium i forhold til fosforsyre (mgr.-ekv. Al: mgr.-ekv. $\text{PO}_4 = \text{ca. } 3:1$).

I serie 8a fikk fosforsyren og aluminiumoverskuddet reagere med hinannen i ioneform forinnen pH-verdien blev fiksert. Resultatet av denne forsøksserie er opført i tab. 8a og finnes fremstillet grafisk i fig. 8a (s. 43). Man ser at under disse betingelser utfelles praktisk talt all fosforsyre i pH-området 4.9—6.4, og selv i pH-områdene 4—4.9 og 6.4—7.3 er der bare oppløst meget små mengder fosforsyre.

I serie 8b fikk fosforsyren fra nr. 6 av og til og med nr. 13 anledning til å reagere med stadig økende mengder av utfelt aluminiumhydroksyd (se s. 44 og tab. 8b). Fra nr. 14 av forekom alt aluminium utfelt som hydroksyd da natriumhydrofosfat-oppløsningen tilsattes. Også under disse betingelser (se den grafiske fremstilling i fig. 8b, s. 46) blir praktisk talt all fosforsyre utfelt i pH-området 4.4—6.4. Først når pH-verdien kommer over ca. 6.4 begynner det utfelte aluminiumfosfat å hydrolyseres, og fosforsyre går i oppløsning i merkbare og stigende mengder etterhvert som pH tiltar videre.

Av seriene 8a—b fremgår at selv et forholdsvis lite overskudd av aluminiumhydroksyd evner å binde fosforsyren meget sterkt i pH-området 4.4—6.4. (Dette er av betydning for forståelsen av fosforsyrens sterke binding i jordbunnen. De aller fleste jorder inneholder i forhold til mengden av vannopsløselig fosforsyre et mer eller mindre stort overskudd av såvel jernhydroksyd- som aluminiumhydroksyd-kolloider. Da der bare skal et forholdsvis lite overskudd av aluminiumhydroksyd til for å binde fosforsyren meget sterkt i pH-området 4.4—6.4, og da dessuten dette pH-område er meget almindelig for de fleste jorder, f. eks. i Norges semihumide og humide klima, er det lett forståelig at aluminiumhydroksydkolloidene får en meget stor betydning for fosforsyrens binding i jorden).

Serie 9. Her benyttes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 47. I denne serie var der således et stort overskudd av aluminium i forhold til fosforsyre. Det fremgår av analyse-resultatene i tab. 9 og fig. 9 (s. 47—48) at under disse betingelser blir fosforsyren bundet meget sterkt innenfor et temmelig stort pH-område, som strekker sig fra pH = ca. 4.5 (fig. 8) og til ca. 8 (fig. 9). Så å si ethvert spor av fosforsyren er fjernet fra den vandige oppløsning i pH-området 5—7. Og selv om pH stiger til 8.6 (tab. 9 nr. 4) oppløses der bare 0.0135 mgr.-ekv. PO_4 i de 300 ccm. eller 1 mgr. P_2O_5 pr. liter.

Vi ser således — sammenlign fig. 6, fig. 8a—b og fig. 9 — at alt etter mengden av det tilstedeværende aluminiumhydroksyd bindes den tilførte fosforsyre mer eller mindre sterkt i pH-området 3.5—9.5. Jo større overskuddet av aluminium er desto sterkere foregår bindingen ved den enkelte pH-verdi og desto mere omfattende blir også det pH område hvori fosforsyren viser minimum av oppløselighet.

Oppløseligheten av kalciumfosfat.

I serie 10 blev de elektrolytopløsninger benyttet som er angitt s. 49. Her var altså tilstede ekvivalente mengder av kalcium og fosforsyre. Under disse betingelser veksler fosforsyrens

og kalciums oppløselighet med pH-verdien slik som vist i tab. 10 og fig. 10 (s. 51–52). Da reaksjonen mellom fosforsyre og kalkbase forløper langsomt og det tar meget lang tid forinnen likevekt nåes (se tab. 10 og tabellen s. 50), blev der først analysert 120 døgn etterat blandingen av væskekomponentene fant sted. Fig. 10 viser at når der er tilstede ekvivalente mengder av kalcium og fosforsyre, vil fosforsyre kunne begynne å utfelles når pH-verdien blir større enn 5.3. Ved $\text{pH} = 6.8$ viser fosforsyren minimum av oppløselighet, dog er der som man ser fremdeles adskillig oppløst. Med fortsatt stigende pH-verdi iakttas bare en ytterst svak økning av den oppløste fosforsyremengde. Det fremgår ennvidere at kalcium og fosforsyre utfelles i nogenlunde ekvivalente mengder inntil pH-verdien 6.8 nåes. Ved høiere pH verdier bindes oppløst kalciumbase av det utfelte kalciumfosfat, som derved blir mere basisk. Og ovenfor $\text{pH} = \text{ca. } 9$ er der praktisk talt ikke kalcium tilbake i oppløsningen.

I tab. 10 kolonne 12 og 11 finnes opført mgr.-ekv. utfelt kalcium og fosforsyre og i kolonne 13 er forholdet mellom disse mengder opført. Av tallene i kolonne 13 fremgår at der utfelles bestandige basiske fosfater ved alkalisk reaksjon. Ennvidere sees at såvel basisk fosfat som anhydrofosfat kan bestå og være i likevekt med væskefaser ved sur reaksjon, såfremt pH er større enn 5.6 og der i væskefasen er tilstede slike mengder av basen og syren at oppløselighetsproduktet for saltet er nådd. Synker pH-verdien under 5.5 vil ikke lenger det basiske fosfat, men derimot både anhydrofosfat og hydrofosfat kunne bestå og være i likevekt med væskefasen så lenge som dennes pH-verdi er større eller lik ca. 5.3.

I serie 11 benyttedes de elektrolytopløsninger som er angitt s. 58. Her var der altså et forholdsvis lite overskudd av kalciumbase tilstede. De resultater som da fremgikk er opført i tab. 11 og finnes fremstillet grafisk i fig. 11 (s. 58–59). Det fremgår at under disse betingelser begynner fosforsyren å utfelles allerede ved $\text{pH} = 4.9$ og at både kalcium-anhydrofosfat og -hydrofosfat kan bestå i utfelt tilstand og være i likevekt med væskefaser hvis pH er såpass lav som 4.9.

Av de tidligere omtalte forsøksserier fremgikk at såvel jern- som aluminium-hydroksyd evner å utfelle fosforsyren meget sterkt innenfor et ganske stort pH-område, når de er tilstede i stort overskudd. Men selv om aluminiumhydroksyd bare er tilstede i et forholdsvis lite overskudd evner det å utfelle fosforsyren praktisk talt fullstendig i pH-området 4.4–6.4. Er der nu foruten av aluminium også tilstede et forholdsvis lite overskudd av kalcium, så viser det sig at fosforsyren utfelles og bindes meget sterkt innenfor et ganske stort pH-område. Dette fremgår av serie 12.

Serie 12. De her benyttede elektrolytopløsninger er opført s. 60. Analyseresultatene finnes i tab. 12 og er fremstillet grafisk i fig. 12 (s. 61–62). Man ser at under disse betingelser d. v. s. når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av såvel aluminium som kalcium, vil fosforsyren være så å si fullstendig utfelt innenfor hele pH-området 4.7–10.5. Bare innenfor pH-området 6.5–7.5 d. v. s. like omkring neutralpunktet, forekommer der oppløst ytterst små mengder av fosforsyre. I pH-området ca. 4.5–6.2 vil praktisk talt all fosforsyre være utfelt og bundet til aluminium. For pH-verdier større enn 6.2 begynner det utfelte aluminiumfosfat å hydrolyseres og fosforsyre går i oppløsning i økende mengder med fortsat stigende pH-verdi (sml. serie 8 og fig. 8). Men såsnart som pH er steget til ca. 7 nåes, i serie 12, oppløselighetsproduktet for kalciumfosfat og fra nu av begynner derfor fosforsyren å utfelles igjen mer og mer etterhvert som pH stiger videre.

Oppløseligheten av magnesiumfosfat.

I serie 13 benyttedes de elektrolytopløsninger som er opført s. 65. Her var altså tilstede ekvivalente mengder av magnesium og fosforsyre. Fosforsyre og magnesiums oppløselighet veksler da med pH-verdien som vist i tab. 13 og fig. 13 (s. 66–67). Reaksjonen mellom de to radikaler forløper langsomt, og der går lang tid forinnen likevektstilstanden nåes. Fig. 13 viser at først når pH-verdien er steget til 7.4 begynner der å utfelles magnesiumfosfat. Utfellingen fortsetter inntil $\text{pH} = \text{ca. } 10.3$, hvor fosforsyren viser minimum av oppløselighet. Men selv her er der oppløst adskillig av fosforsyre. Ved større alkalisk reaksjon, $\text{pH} \approx 11$, viser fosforsyren en sterkt stigende oppløselighet. Ved

denne reaksjon vil nemlig det i oppløsning gjenværende magnesium begynne å utfelles som hydroksyd, mens det utfelte magnesiumfosfat vil hydrolyseres under dannelse av magnesiumhydroksyd — som utfelles — og fosforsyre, som går i oppløsning i stigende mengder etterhvert som pH-verdien stiger videre.

Såfremt det er tilstede et forholdsvis lite overskudd av såvel aluminium- som magnesiumbase, vil fosforsyrens oppløselighet bli nedsat meget sterkt i et temmelig stort pH-område. Dette vil fremgå av serie 14.

Serie 14. Her benyttedes de elektrolytoppløsninger som er angitt s. 69. Fosforsyrens oppløselighet veksler da med pH-verdien slik som angitt i tab. 14 og fig. 14 (s. 68—69). I pH-området 4.5—6.2 er praktisk talt all fosforsyre utfelt og bundet til aluminium, men ovenfor pH = 6.2 begynner aluminiumfosfatet å hydrolyseres og fosforsyre går i oppløsning (sml. serie 8 og fig. 8).

Så snart som pH når over 7.3 (sml. serie 13 og fig. 13) må før eller senere oppløselighetsproduktet for magnesiumfosfat nåes, og fosforsyren begynner da å utfelles igjen og nu som magnesiumfosfat. Fig. 14 viser at i serie 14 begynner denne utfelling ved pH = 7.6. Når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av aluminium og magnesium vil altså fosforsyren være utfelt meget omfattende ved alle pH-verdier ovenfor 4.6, og bare i pH-området 6.5—8 vil der forekomme oppløst litt større mengder.

Oversikt over resultatene av seriene 1—14.

De resultater som fremgår av forsøksseriene 1—14 (fig. 1—14) er av interesse såvel for utfellingen av fosforsyren av en vandig oppløsning som for bindingen av fosforsyren i jordbunnen. I fig. 15 (s. 73) er sammenstillet kurvene fra fig. 2, 6, 10 og 13, som viser hvorledes fosforsyrens oppløselighet veksler med pH-verdien, når der kun er tilstede en med fosforsyren ekvivalent mengde av henholdsvis Fe-, Al-, Ca- og Mg-basen. Væskeblandingerne i de til ovennevnte figurer 2, 6, 10 og 13 svarende serier, seriene 2, 6, 10 og 13, inneholdt fosforsyre og base i forholdsvis små konsentrasjoner. Derved opnåddes at utfellingen foregikk i fortynnet vandig oppløsning. Det pH-område hvori utfellingen foregikk kan derfor ansees som karakteristisk for vedkommende fosfats oppløselighetsforhold i fortynnete oppløsninger. (Veksler imidlertid konsentrasjonen av kation eller anion for meget, så vil — som man lett innser — konsentrasjonsvekslingen innvirke merkbart på den pH-verdi hvorved utfellingen begynner). Fig. 15 viser at ferrisfosfat er minst oppløselig ved pH = 2.2, væskefasen kan da inneholde oppløst 0.42 mgr.-ekv. PO_4 pr. liter. Ovenfor pH = 2.2 hydrolyseres det utfelte ferrisfosfat i stigende grad med voksende pH-verdi og der går økende mengder fosforsyre i oppløsning. Aluminiumfosfat er minst oppløselig ved pH = 3.7, væskefasen kan da inneholde 1.15 mgr.-ekv. PO_4 oppløst pr. liter. Ovenfor pH = 3.7 hydrolyseres det utfelte aluminiumfosfat mer og mer med stigende pH-verdi, hvorved der frigjøres og oppløses stadig økende mengder av fosforsyre. Når pH-verdien er steget til ca. 7.5 begynner (det gjennom hydrolysen fremkomne og utfelte) aluminiumhydroksyd å gå i oppløsning som aluminationer. Kalciumfosfat er minst oppløselig ved pH = 6.6, hvor der kan forekomme oppløst 0.7 mgr.-ekv. PO_4 pr. liter. Etterhvert som pH-verdien stiger videre, vil der bare skje en meget svak økning i mengden av oppløst fosforsyre. I fortynnete oppløsninger iakttaes begynnende utfelling av kalciumfosfat ved pH = 5.3. Her utfelles en blanding av kalcium-hydrofosfat og anhydrofosfat; men etterhvert som pH-verdien stiger videre blir bunnfallet mer og mer basisk. Hydroksyfosfat („hydroxyapatit“) dannes når pH-verdien blir større enn 5.6. Overføringen av allerede utfelt anhydro- og hydro-fosfat i hydroksy-fosfat påskyndes med fortsatt stigende pH-verdi. Dette er årsak til at væskefasens innhold av oppløst kalcium avtar mer og mer med stigende pH for å bli null ovenfor pH = 9. Magnesiumfosfat vil i almindelighet først utfelles av fortynnet oppløsning, når pH-verdien stiger over 7. Ved pH = ca. 10.3 viser det minimum av oppløselighet og her kan der forekomme oppløst 0.9 mgr.-ekv. PO_4 pr. liter. Ovenfor pH = 10.3 hydrolyseres magnesiumfosfat hurtig med stigende pH-verdi og fosforsyre oppløses, samtidig som der utfelles magnesiumhydroksyd når pH blir større enn 11.

Fig. 15 viser tydelig at når der kun er tilstede en med fosforsyren ekvivalent mengde av en av basene Fe, Al, Ca og Mg så vil der overalt i pH-skalaen kunne forekomme oppløst forholdsvis betydelige mengder av fosforsyre.

Er der imidlertid tilstede et overskudd av de ovenfor nevnte baser, så vil fosforsyrens utfelling ikke bare foregå langt mere omfattende, men også dens binding til den enkelte base vil foreløpe anderledes i pH-skalaen, enn når der av basen kun er en med fosforsyren ekvivalent mengde tilstede. Dette fremgår såvel av seriene 3 a, 8 a, 11, 12 og 14, hvor der benyttedes et forholdsvis lite baseoverskudd, omtrent 3 ganger så stort som den basemengde der var nødvendig for å overføre fosforsyren i anhydrofosfat, som av seriene 3 b og 9, hvor der benyttedes et stort baseoverskudd.

Resultatene av seriene 3 a, 8 a, 11, 12 og 14 er sammenstillet grafisk i fig. 16 (s. 78), som viser hvorledes fosforsyren bindes ved forskjellig pH-verdi, når der er tilstede et forholdsvis lite overskudd av basen:

Overskudd av jernbase (fig. 16, kurve 1) bevirker at så å si al fosforsyre utfelles i pH-området 3—4, hvor der bare er oppløst ca. 0.01 mgr.-ekv. PO_4 pr. liter væskefase. For pH-verdier større enn 4 hydrolyseres de utfelte basiske jernfosfater og der går økende mengder fosforsyre i oppløsning med voksende pH-verdi. Overskudd av aluminiumbase (fig. 16, kurvene 2) bevirker at praktisk talt al fosforsyre utfelles som basiske aluminiumfosfat i pH-området 4.5—6.5. Stiger pH-verdien over 6.5 iakttas at merkbare fosforsyremengder går i oppløsning. For fosforsyrens utfelling som kalciumfosfat vil derfor tilstedeværelsen av et aluminiumoverskudd være av megen betydning, idet et overskudd av kalcium kan bevirke en omfattende utfelling av fosforsyren allerede når pH-verdien er steget til ca. 5.5 (fig. 11), når enten ikke eller bare litt aluminium (fig. 6) er tilstede. Er foruten kalcium også aluminium tilstede i overskudd (fig. 16, kurve 3) så vil praktisk talt al fosforsyre forekomme utfelt ovenfor $\text{pH} = 4.5$. Nedenfor $\text{pH} = \text{ca. } 6.3$ vil da fosforsyren være bundet til aluminiumbasen. Stiger imidlertid pH-verdien over ca. 6.3 vil merkbare mengder av det utfelte basiske aluminiumfosfat hydrolyseres, og fosforsyre går i oppløsning. Men den oppløste fosforsyre vil nu kunne utfelles pånytt som kalciumfosfat. Denne utfelling som kalciumfosfat gjør sig under ovennevnte betingelser først tydelig merkbar når pH-verdien passerer neutralpunktet. Derfor kan der i pH-området 6.5—7.5 eksistere litt fosforsyre oppløst, men da bare 0.01 mgr.-ekv. pr. liter. Når der er tilstede et lite overskudd av såvel aluminium som kalcium, vil derfor fosforsyren først kunne overføres i kalciumfosfat når pH-verdien er steget over 6.3.

Helt tilsvarende forhold iakttas, når der foruten av aluminium også er tilstede et overskudd av magnesium (fig. 16, kurve 4). Aluminiumhydroksydet binder så å si al fosforsyren i pH-området 4.5—6.3. Fra 6.3 og opover i pH-skalaen vil der gjennom hydrolyse av det basiske aluminiumfosfat gå økende, men ganske små mengder fosforsyre i oppløsning. Først ved $\text{pH} = 7.5$ er imidlertid såpass meget (eller 0.2 mgr.-ekv. pr. liter) oppløst at oppløselighetsproduktet for magnesiumfosfat overskrides, hvorved fosforsyren igjen utfelles. Under de ovennevnte betingelser vil derfor fosforsyre først kunne overføres i utfelt magnesiumfosfat, når pH-verdien er steget over 7.5.

Fig. 16 viser således at selv om der kun er tilstede et forholdsvis lite overskudd av basene Fe, Al, Ca og Mg så vil der kunne foregå en meget omfattende binding av fosforsyren ved alle pH-verdier ovenfor ca. 2.9.

Når man erindrer at et koncentrationsområde på 0.1 — 0.001 mgr.-ekv. PO_4 svarer til et område på 2.4—0.024 mgr. P_2O_5 , så fremgår det av fig. 16 at selv om der bare er tilstede et lite overskudd av de ovennevnte baser (i reaksjonsdygtig, „aktiv“ stand), så evner de alle innenfor hver sitt karakteristiske pH-område å nedsette fosforsyrens vannoppløselighet så sterkt at den svarer til de oppløselighetsforhold som man i almindelighet påtreffer i jordbunnen.

I jorden vil særlig to av de ovennevnte baser, nemlig Fe og Al, meget ofte forekomme i relativt betydelige mengder som utfelte hydroksyder. I forhold til jordens innhold og tilførsel av vannoppløselig fosforsyre vil de derfor være i et ganske stort overskudd. Fig. 3 b og fig. 9 (s. 26 og s. 48) viser hvorledes fosforsyren bindes når der er tilstede et stort overskudd av jern- og alu-

minium-hydroksyd. (I seriene 3 b og 9 benyttedes et baseoverskudd på ca. 14—15 ganger den mengde som kreves for å overføre den tilsatte fosforsyre i anhydrofosfat):

Et stort overskudd av jernhydroksyd binder så å si ethvert spor av fosforsyren innenfor pH-området 4—7.5. Ved pH = 7.5 forekommer der bare oppløst 0.0025 mgr.-ekv. PO_4 pr. liter og selv ved pH = 8.3 er der bare oppløst 0.015 mgr.-ekv. Et stort overskudd av aluminiumhydroksyd binder likeledes så å si ethvert spor av fosforsyren i pH-området 5—7.5, og først når pH-verdien nærmer sig 8 begynner der å gå litt fosforsyre i oppløsning.

Innenfor hele det pH-område som karakteriserer de allerfleste jordarter, bindes altså fosforsyren overmåte sterkt og omfattende som sesquioksydfosfat, når der er tilstede et stort overskudd av en av sesquioksydbasene.

Almindelige betraktninger over forholdene i jordbunnen.

Plantene kan bare nyttiggjøre sig den vannopløselige orthofosforsyre. Denne stammer hovedsakelig fra de av mikroorganismene nedbrutte organiske (og anorganiske) fosforholdige forbindelser og fra tilførte fosfatgjødningsstoffer. For jordbunnens mikroorganismer og planter er det derfor av betydning både at jorden inneholder et tilstrekkelig stort forråd av vannopløselig fosforsyre og at denne kan gå i oppløsning i slik en mengde og med slik en fart, at de tilstedeværende organismers fosforsyrekrav kan tilfredsstilles. Jordvannet inneholder meget lite oppløst, i almindelighet veksler mengdene mellom 0.02 og 1-2 mgr. P_2O_5 pr. liter. Forsøk med vannkulturer (v. Wrangell) har vist at en konsentrasjon av denne størrelsesorden er tilstrekkelig stor for plantene såfremt der oppløses nye fosforsyremengder så hurtig at de kan erstatte de mengder som optas. I jorder med god plantevekst menes dette å være tilfellet. Synker imidlertid konsentrasjonen i jordvannet under ca. 0.05 mgr. P_2O_5 pr. liter, vil forholdene i almindelighet bli vanskelige eller kritiske.

Den almindelige erfaring er at et vannopløselig fosfats gjødningsverdi er sterkt avhengig av vedkommende jords fysisk-kjemiske beskaffenhet. Det er bare en viss del av en jordart som viser adsorbsjons- og ioneutbytnings-evne, nemlig jordartens findisperse (kolloidale) bestanddeler, det såkalte „adsorberende jordkompleks“. Denne del er derfor setet for (de aller fleste av) jordartens fysisk-kjemiske egenskaper og er av fundamental betydning for forløpet av de fysisk-kjemiske reaksjoner i jorden, og dermed også for jordorganismene. En jordarts grovdisperse bestanddeler gjør sig ikke (merkbar) gjeldende gjennom sin kjemiske oppbygning og sine kjemiske egenskaper. De undergår derfor også først merkbare forandringer i løpet av lange tidsrum. På jordens fysiske tilstand øver de imidlertid megen innvirkning, og blir derfor indirekte av stor betydning for omsetningsprosessenes forløp.

Såvel jordartens findisperse som grovdisperse bestanddeler er derfor av stor viktighet ikke bare for jordens totale innhold av (vannopløselige) plantenæringsstoffer, men også for frigjøringen og utvekslingen av disse stoffer mellom den faste jordfase og jordvannet. Fra en jordart som mangler et „adsorberende kompleks“, eller har dette bare meget svakt utviklet, vil i humide og semihumide klimater de gjennom forvitring og gjennom gjødning tilførte næringsalter hurtig kunne utvaskes og organismene får da ikke anledning til å utnytte dem i tilstrekkelig grad. Er på den annen side det adsorberende kompleks (jordkolloidene) tilstede i den nødvendige utstrekning, men (kjemisk) ensidig oppbygget, eller også for mektig utviklet, så må det kunne ventes at forholdene vil bli vanskelige av den grunn at visse av næringsstoffene — f. eks. fosfationen — bindes for sterkt i jordfasen (sml. fig. 15, 16, 3 b og 9). I såfall vil f. eks. en på fosforsyre forholdsvis rik jord vise sig mindre godt skikket for plantevekst, mens en jord som er forholdsvis fosforsyrefattig kan vise sig udmerket skikket, fordi der her er et gunstig forhold mellom jordens grov- og findisperse bestanddeler og disse siste ikke er for ensidig oppbygget. Her kan da organismene opnå gode livsvilkår, såfremt også reaksjonsforholdene (pH-verdien) er gunstig.

Å kunne gripe inn i disse forhold og sørge for at jordens adsorberende kompleks får en for mikroorganismer og planter gunstig sammensetning og jordvæsken en gunstig pH-verdi, ikke

alene for frigjøringen (eller bindingen) av fosforsyren (sml. senere s. 135), men for frigjøringen av alle de nødvendige næringsstoffer, det blir en av jordbunnsforskningens største fremtidsoppgaver.

Hovedmengden av den vannopløselige fosforsyre er bundet til jordartens adsorberende kompleks, finpartiklene (Seissl). Finpartiklene og deres egenskaper er derfor bestemmende for fosforsyrens binding og frigjøring i jorden. Såvel de minerogene som de organogene finpartikler viser i almindelighet acidoide egenskaper. De har som regel bare en svak evne til anionutbytning. Evnen til kationutbytning er derimot tilstede i utpreget grad (Gedroiz, Hissink, Wiegener, Odén o. a.). De reaksjoner som foregår mellom finpartiklene innbyrdes og mellom finpartiklene og den elektrolytholdige jordvæske er reaksjoner i heterogene systemer. Ophoper herunder et stof sig i grenseflaten mellom en findispers partikkel og jordvannet, så sier vi at det adsorberes, hvad enten dette skjer gjennom „fysiske“ krefter eller gjennom „kjemisk“ affinitet (Michaelis). Adsorberes elektrolyter kan den ulike adsorpsjon av kationer og anioner fremkalde et potentialsprang ved overflaten. Alt efter den adsorberende partikkeloverflates evne til å avspalte overskudd av H⁺-ioner eller av OH⁻-ioner betegnes kolloidpartiklene som acidoider eller basoider. Alle kationer konkurrerer i større eller mindre grad med H⁺-ionet om å bli adsorbent (eller de konkurrerer innbyrdes), alle anioner med OH⁻-ionet (eller innbyrdes). Ved gjensidig utbytning av ione-radikaler mellom de adsorberende finpartikler og jordvæsken oppstår da utbytnings- („adsorpsjons“-)prosesser, som praktisk talt kan betraktes efter kjemiske synspunkter. Ved å „adsorbere“ oppløste kationer danner da en acidoid en saltlignende overflateforbindelse, et saloid (Michaelis 1922).

Antagelsen av acidoider, basoider og saloider i jorden og den derav følgende forklaring på jordens adsorpsjons-, surhetsgrads- og ioneutbytnings-forhold har vært av den største betydning for en nærmere forståelse av jordbunnsforholdene. [Se de i litteraturlisten s. 116 omtalte arbeider av de ovenfor nevnte forskere]. Jordens finpartikler og de hertil „adsorberte“ kationer, hvorav H⁺-ionet alltid utgjør en større eller mindre del, danner altså kolloidale hydrosalter, „hydrosaloider“. Disse virker regulerende på jordvannets pH-verdi (der består eller innstiller sig likevekt mellom de adsorberte H⁺-ioner og jordvannets H⁺-ioner) og bestemmer også jordartens struktur og fysisk-kjemiske egenskaper (Gedroiz, Hissink, Wiegener o. a.). Gjennom nedbørvannet, forvitringen og især gjennom de biokjemiske prosesser i jordbunnen (organismene) tilføres jorden stadig vekk en rekke syrer (kullsyre, salpetersyre, svovlsyre) d. v. s. der tilføres H⁺-ioner, hvorved likevektsforholdene stadig forskyves. Adsorberte kationer utbyttes med tilførte H⁺-ioner og går over i jordvannet. Her optas de enten av organismene eller de reagerer med og bindes av jordens anioner og acidoider, eller de føres vekk av sigevannet. På den vis kan jordens salter og saloider endres mer eller mindre omfattende, samtidig som jordvannets pH-verdi også forandres.

Når der nåes en tilstrekkelig lav pH-verdi begynner de enkelte mineralfinpartiklers ytre krystallgitterområde å spaltes op, og kiselsyre og sesquioxider dispergeres som kolloidpartikler, omgitt av ioner (Gedroiz, Wiegener, Odén, Mattson). På den vis blir med tiden jordens minerogene finpartikler overført i og (eller) overtrukket med kolloider, som blir setet for („adsorpsjons“- og ioneutbytnings-prosessene. Den kjemiske karakter og mengden av disse kolloider er i høy grad bestemmende for jordartens evne til å binde tilførte fosfater (se fig. 15, 16, 3 b, 9, 17, 18, 19).

Det er i denne forbindelse av interesse å omtale at Goldschmidt (1928) har påvist lateritdannelse i Norges høifjells klima (av det undersøkte forvittringsprodukt som totalt inneholdt 13.8 % Al₂O₃, oppløstes ca. 14 % Al₂O₃ i 1 %'s NaOH). Goldschmidt (l. c.) har også vist at norske lerjorder inneholder fritt aluminiumhydroksyd i en mengde av 1-2 vektprocent. Tilstedeværelsen av så store mengder kolloidal aluminiumhydroksyd spiller utvilsomt en meget viktig rolle ved fosforsyrens sterke binding i norske lerjorder. (Sammenlign figurene 15, 16 og 9). Det kan også nevnes at Tamm (1924) har vist at ved dannelsen av den glacielle lere har der foregått (særlig hydrolyse-)prosesser, hvorved lerens aluminium-innhold er øket i forhold til den mengde som finnes i lerens moderbergart. Også Åslander (1928) har vist at finpulveriserte „sure“ mineraler gir sterkt alkaliske filtrater når de behandles med vann. I humide klimater gir dette opprinnelsen til sure jordarter, forholdsvis rike på sesquioxidskolloider, idet de iondisperse kationer vaskes vekk.

Av anioner kan jordbunnen i almindelighet bare „adsorbere“ slike som evner å danne tungt oppløselige forbindelser med vedkommende jordarts baser. Hvad spesielt fosforsyren angår blir det derfor av betydning å kunne bestemme jordbunnens innhold av iondisperse og kolloiddisperse baser (Fe, Al, Ca, Mg) og saloider. Helt tilfredsstillende metoder til bestemmelse av den reaksjonsdyktige („aktive“) del av jordartens kolloidbaser og saloider har man ennå ikke. Tamm (1922) har utarbeidet en metode for bestemmelsen av totalinnholdet av kiseltsyre- og sesquioksyd-kolloider og Mattson (1928 d) har utarbeidet en for bestemmelsen av de fritt forekommende sesquioksyd-kolloider.

De senere års undersøkelser over fosforsyrens binding.

I årenes løp er der blitt utført tallrike undersøkelser for å komme til klarhet over hvorledes fosforsyren bindes i jordbunnen. Foruten at man har undersøkt hvorledes den bindes i de forskjellige jordtyper har man undersøkt hvorledes den bindes til humus, kiseltsyre, jern-, aluminium-, kalcium- og magnesium-hydroksyd. Side 87 og flg. gis der en kort oversikt over nogen av de viktigere resultater man er kommet til i løpet av de senere år. De som måtte være interessert henvises til denne oversikt.

Faktorer som innvirker på fosforsyrens binding og frigjøring i jordbunnen.

Resultatene av de foran omtalte forsøk (seriene 1—14) viser at hvad oppløselighetsforholdene angår er der intet i veien for at jordens vannopløselige fosforsyre kan forekomme bundet til en eller flere av de anorganiske baser Fe, Al, Ca, Mg. For i tilstrekkelig overskudd evner de alle innenfor hver sitt karakteristiske pH-område å binde fosforsyren likeså sterkt som den blir bundet i jorden.

Da ennvidere jordbunnen i almindelighet alltid har et mer eller mindre utpreget overskudd av en eller flere av de nevnte baser, i forhold til sitt innhold av vannopløselig fosforsyre, så er der altså gode grunner for den antagelse at jordens vannopløselige fosforsyre forekommer som salter eller saloider av Fe-, Al-, Ca- og (eller) Mg-basene. Hvorvidt fosforsyren bindes i jordbunnen gjennom fysiske „adsorbsjons“-krefter eller gjennom „kjemisk“ affinitet er der ingen grunn å ta standpunkt til, når man betrakter atomene efter den moderne atomteori. Der er nemlig da ingen prinsipiell forskjell mellom adsorbsjon og kjemisk binding. Ved adsorbsjon forstår vi derfor her kun at reaksjonen forløper i grenseflaten mellom to faser.

De ovenfor nevnte baser forekommer i den faste jordfase enten som kolloidale hydroksyder (Fe, Al) eller som salter eller saloider (i siste fall forekommer basekationen adsorbent til de elektrisk negativ ladede kiseltsyre-, ler- og humus-kolloider). Den vannopløselige fosforsyre vil derfor kunne reagere med disse jordbestanddelene og — alt efter jordvæskens pH-verdi og jordens opbygning — bindes til den ene eller den annen av basene. Denne binding er som vi så meget sterk allerede for et forholdsvis lite baseoverskudd, og det pH-område hvori den enkelte base da gjør sig gjeldende er ganske omfattende. F. eks. gjør aluminiumhydroksyd sig sterkt gjeldende i pH-området 4.5—7, selv om der bare er et lite overskudd tilstede (fig. 8 a), og er der tilstede et stort overskudd (fig. 9) så bindes fosforsyren overmåte sterkt.

Det fremgår imidlertid av forsøkene (se fig. (15), 16, 3 b og 9) at selv om bindingen er sterk, så vil allikevel den lille fosforsyremengde som måtte forekomme oppløst ved en given pH-verdi kunne veksle ganske meget. Her er nemlig ikke bare arten og den reaksjonsdyktige mengde av den enkelte tilstedeværende base bestemmende, også arten og de reaksjonsdyktige mengder av de andre tilstedeværende baser innvirker. Nu har de forskjellige jordarter meget vekslende innhold av reaktive Fe-, Al-, Ca- og Mg-baser, og man må derfor vente at fosforsyrens binding og oppløselighet ikke bare vil kunne veksle meget ved en bestemt pH-verdi eller i et gitt pH-område hos jordartene, men f. eks. også innvirkningen av en kalkning må ventes å kunne vise meget forskjellige resultater, selv om de forskjellige jordarter inneholder samme mengde av vannopløselig fosforsyre

og også bringes til samme pH-verdi. Den enkelte jordart krever m. a. o. at den blir behandlet overensstemmende med sin natur og opbygning, såfremt det skal kunne lykkes å bringe dens fosforsyreinnhold under (for organismene) gunstige oppløselighetsforhold.

I almindelighet har jordartene en aktuell pH-verdi som ligger innenfor pH-området 4—8, og det store flertall finnes innenfor området 4.5—7.5. Jordartenes større eller mindre innhold av sesquioksydkolloider vil derfor kunne prege fosforsyrens binding meget sterkt (fig. 15, 16, 3 b, 9). Hvor jorden dessuten inneholder mere eller mindre av kalcium der vil også kalkbasen kunne øve sterk innflytelse (fig. 10, 11, 12). Alt etter mengden og mengdeforholdet av sesquioksydkolloider og kalk i jordartene vil derfor fosforsyrens oppløselighet kunne veksle forholdsvis meget ved enhver pH-verdi. Inneholder f. eks. en jordart bare et forholdsvis lite overskudd av aktive jern- og aluminium-hydroksyder og dessuten litt kalk, så kan det tenkes at fosforsyrens oppløselighetsforhold vil veksle med pH-verdien på lignende vis som angitt i fig. 16. I såfall vil der innenfor pH-området 3—8 være to mindre områder hvor fosforsyren viser maksimum av oppløselighet. De mikroorganismer og planter som vokser i denne jorden vil derfor innenfor disse to pH-områder kunne ha de beste livsbetingelser hvad tilgang på fosforsyre angår. Som bekjent har man funnet at mange planter viser to vekstmaksima i pH-skalaen og det kan derfor tenkes at årsaken skyldes vedkommende jord og fosforsyrens binding her. Inneholder derimot jorden tilstrekkelig store mengder av aktive sesquioksydkolloider, så vil fosforsyren kunne bindes så sterkt innenfor hele pH-området 4—7.5, (fig. 3 b og 9) at der her ved enhver pH-verdi blir vanskelig eller kritisk for plantene. Under slike forhold vil man ikke kunne vente at kalkning hjelper. Der skal finnes jorder som er „giftig“ for planteveksten og hvor kalkning ikke har hjulpet. Her kan derfor årsaken være den at fosforsyren bindes for sterkt. I såfall gjelder det om å finne midler til å „desaktivere“ sesquioksydkolloidene i jorden.

I humide og semihumide jorder — som i almindelighet har en pH-verdi mindre enn 7 — er de iondisperse baser mer eller mindre utvasket. Her vil derfor jordens bindingsevne særlig kunne preges av sesquioksydkolloidene. I jord rik på sur humus og organiske syrer, men fattig på minerogene bestanddeler, har sesquioksydkolloidene anledning til å bindes komplekst eller fjernes av humuskolloidene. Her vil derfor fosforsyren kunne bindes mindre sterkt (til sesquioksydene). Under slike betingelser kan den bli forholdsvis let oppløselig (utvaskes, optas av organismer) og resultatet er at jorden med tiden viser sig fosforsyrefattig. Inneholder derimot den sure humusjord forholdsvis meget av sesquioksydkolloider kan disse få anledning til å gjøre sig gjeldende i sterkere grad også overfor fosforsyren. I såfall forblir jordvæsken fosforsyrefattig, idet jorden evner å holde fast på fosforsyren.

Alt etter sin karakter og opbygning vil derfor en sur humusjord kunne fastholde og vise sig å inneholde meget vekslende mengder av fosforsyre.

Inneholder en jord bare et lite overskudd av ferrihydroksyd, vil dette kunne gjøre sig særlig sterkt gjeldende i pH-området 3—4 (fig. 16). Jordarter med såpass lav pH-verdi er imidlertid forholdsvis sjeldne. Har jorden en litt høyere pH-verdi og er der bare tilstede et lite overskudd av sesquioksydkolloider, så kan der være muligheter for en litt større oppløselighet av fosforsyren i pH-området 4—4.5 (beliggenheten vil veksle med vekslende innhold av jern- og av aluminiumhydroksyd, sml. fig. 15 og 16). I almindelighet har de sure jorder i humide og semihumide klimater en pH-verdi som er større enn 4—4.5. I såfall vil jordens innhold av aluminiumhydroksyd kunne prege oppløselighetsforholdene sterkt, hvis der er lite tilstede av jernhydroksyd.

Foregår der da en jevn nedbrytning av de organiske stoffer i jorden og har dessuten aluminiumhydroksyddinnholdet liten evne (se nedenfor s. 137) til å binde fosforsyren, så vil der kunne være gunstige betingelser tilstede for tilfredsstillelsen av organismenes fosforsyrekrav. Hvor imidlertid aluminiumhydroksyddinnholdet ikke bare er forholdsvis stort, men også har anledning til å kunne gjøre sig sterkt gjeldende, der vil fosforsyrebindingen kunne bli så omfattende, at forholdene blir mindre gode for organismevirksomheten. Av fig. 16 fremgår at aluminiumhydroksydkolloidene har en utpreget evne til å kunne binde fosforsyren i pH-området 4.5—6.5. For humide

og semihumide klimaters jord er dette pH-område meget karakteristisk, og i disse jordarter vil derfor fosforsyrebindingen i høi grad være avhengig av jordens innhold av sesquioksydkolloider og disses evne til å binde fosforsyren.

Er der bare tilstede et forholdsvis lite overskudd av aktive sesquioksydkolloider, så vil aluminiumhydroksydkolloidenes evne til å gjøre sig sterkt gjeldende kunne begynne å avta, når pH-verdien stiger over 6.3–6.5 (fig. 16). Fra nu av blir der anledning for fosforsyren (i det basiske aluminiumfosfat) til å oppløses i stigende mengder. Men dermed får den også anledning til å utfelles pånytt, nemlig som kalciumfosfat, såfremt jorden inneholder (eller tilføres) tilstrekkelig av kalk (fig. 12).

Inneholder imidlertid jorden et stort overskudd av aktive aluminium- og (eller) jernhydroksydkolloider, da vil fosforsyren kunne bindes så sterkt i et så stort pH-område (fig. 3 b og 9) at forholdene blir vanskelige for plantene.

I jord som er forholdsvis rik på sesquioksydkolloider, og dette er meget ofte tilfellet, blir det derfor en viktig opgave å kunne „desaktivere“ sesquioksydkolloidene. Undertiden kan dette skje best gjennom en passende kalkning (hvorved jorden bl. a. også blir mer grovdispers, se s. 128), nemlig når sesquioksyddinnholdet ikke er for stort. I humide og semihumide klimater kreves imidlertid ofte meget store kalkmengder for å bringe en jord op mot neutralpunktet (se fig. 12), og inneholder jorden et stort overskudd av sesquioksyder er der muligheter for at kalkningen blir av meget liten eller ingen nytte (fig. 3 b og 9).

Imidlertid er der også en annen vei som kan tenkes å føre frem. Aluminiumionene i overflaten av aluminiumhydroksydkolloidet og lerkolloidet evner å adsorbere en rekke forskjellige (OH-, silikat-, humus-, fosfat-) anioner fra den omgivende oppløsning (W i e g e n e r 1918, 1925). Ser vi her bort fra OH-ionet (tilført f. eks. som kalkbase) kan det tenkes at sesquioksydkolloidenes evne til å binde fosfationer kan påvirkes gjennom tilførsel av silikat- (eller humus-) ioner, m. a. o. at det må kunne lykkes å fortrenge adsorberte fosfationer ved å tilføre tilstrekkelige mengder av et av de nevnte anioner.

At dette er tilfellet vil fremgå av resultatene av seriene 15 a-b–16.

Serie 15 a. De benyttede elektrolytopløsninger er angitt s. 99. Serien inneholdt altså de samme mengder av aluminium og fosforsyre som serie 8, d. v. s. der var tilstede et overskudd av aluminium som evnet å binde praktisk talt al fosforsyre innenfor pH-området 4.5–6.5 (se fig. 8 a). Men mens serie 8 ikke inneholdt kiseltsyre så inneholdt serie 15 a ekvivalente mengder av kiseltsyre og aluminium. Resultatet av undersøkelsen er opført i tab. 15 a og fremstillet grafisk som kurve 2 i fig. 17 (se s. 100 og 102), mens resultatet fra serie 8 er fremstillet som kurve 1.

Serie 15 b. De benyttede elektrolytopløsninger er angitt s. 103. Serien inneholdt de samme mengder av aluminium og fosforsyre som seriene 8 og 15 a, men mens serie 8 ikke inneholdt kiseltsyre og serie 15 a inneholdt kiseltsyre ekvivalent den tilsatte aluminiummengde, så inneholdt serie 15 b omtrent tre ganger så meget kiseltsyre som serie 15 a. Resultatet av serie 15 b er opført i tab. 15 b (s. 104) og er fremstillet grafisk som kurve 3 i fig. 17.

Av fig. 17 fremgår at for pH-verdier mindre enn 3.7 øver tilførsel av kiseltsyre (natriumsilikat) praktisk talt ingen innvirkning på fosforsyrens oppløselighet. Men stiger pH-verdien over 3.7, så virker tilførsel av kiseltsyre fremmende på oppløseligheten.

Og jo større kiseltsyremengden er i forhold til den tilstedeværende aluminiumhydroksyd mengde desto mere utpreget blir innvirkningen: Det pH-område, hvori fosforsyren viser minimum av oppløselighet blir ikke bare mindre og mindre med økende tilførsel av kiseltsyre, men der går samtidig også økende fosforsyremengder i oppløsning. Og tilføres tilstrekkelig av kiseltsyre lykkes det å bringe meget betydelige mengder i oppløsning ved alle pH-verdier (se fig. 17). Den kolloidale kiseltsyre har altså en utpreget evne til å „desaktivere“ aluminiumhydroksydkolloidet. (De to kolloider evner også som bekjent gjensidig å utfelle hinannen på grunn av sine motsatte elektriske ladninger).

Når der er tilstede et overskudd av ferrihydroksyd virker også tilførsel av kolloidal kiseltsyre fremmende på oppløseligheten av fosforsyren. Dette fremgår av forsøkene i serie 16.

Serie 16. De benyttede elektrolytopløsninger er angitt side 105. Serien inneholdt altså de samme mengder av jern og fosforsyre som serie 3 b. Der var således tilstede et stort overskudd av ferrihydroksyd. Men mens serie 3 b ikke inneholdt kisel-syre, så inneholdt serie 16 en kisel-syremengde ca. 3 ganger så stor som den benyttede ferrihydroksyd-mengde. Resultatet av serie 16 er opført i tab. 16 og er fremstillet grafisk som kurve 2 i fig. 18 (se s. 106—107). Kurve 1 i fig. 18 viser resultatet av serie 3 b. Kurve 2 i fig. 18 viser, at kisel-syretilførselen har fremmet fosforsyrens oppløselighet ved alle pH-verdier ovenfor ca. 3.7 — og i stigende grad med stigende pH-verdi — tiltross for at der er tilstede et stort overskudd av jern som evner å fjerne al fosforsyre fra væskefasen innenfor pH-området 3.7—7.5 (kurve 1, fig. 18).

Både i serie 15 a—b og i serie 16 bemerkes at jo høyere pH-verdien er desto mindre skal der til av kisel-syre for å frigjøre en bestemt fosforsyremengde, som er bundet til et overskudd av aluminiumhydroksyd (fig. 17) eller av jernhydroksyd (fig. 18). Det må antas at årsaken til dette er den med stigende pH-verdi stadig tiltagende mengde av tilførte hydroksylioner. Også hydroksylionene må ventes å kunne hjelpe til med å fortrenge de adsorberte fosfationer (sml. foreg. s.). Følgende forhold har likeledes betydning når det gjelder aluminiumhydroksydet: M a t t s o n (1928 a) har påvist at innenfor pH-området litt under 5 til 7 danner ethvert mengdeforhold av kisel-syre- og aluminiumhydroksyd-kolloider et isoelektrisk bunnfall ved en bestemt pH-verdi. Ved pH = 7 er aluminiumhydroksydet selv isoelektrisk og jo nærmere pH-verdien kommer 7 desto større må derfor forholdet mellom aluminiumhydroksydet og kisel-syren være for at de skal kunne danne et isoelektrisk bunnfall.

Seriene 15 a—b og 16 viser altså at tilførsel av kisel-syre (natriumsilikat) virker nedsettende på sesquiksydkolloidenes evne til å binde fosforsyren. Og tilføres tilstrekkelig av kisel-syre så kan det tilstedeværende sesquiksydoverskudd desaktiveres så omfattende at fosforsyren oppløses i relativt betydelige mengder ved enhver pH-verdi. Jo høyere pH-verdien er desto mere går der i oppløsning, når en og samme SiO_2 -mengde tilsettes.

Påvisningen av dette forhold er av betydning for vår forståelse av årsaken til fosforsyrens vekslende oppløselighetsforhold i de forskjellige jordarter. Ikke alene virker vannmengden, reaksjonen og mengden av de tilstedeværende anorganiske baser (og salter og saloider) på fosforsyrens binding, også mengden av og den tilstand hvori jordkolloidene forekommer og forholdet mellom de tilstedeværende mengder av sesquiksydkolloidene på den ene side og kisel-syre- (og humus-) kolloidene på den annen side øver en sterk innflytelse på fosforsyrens oppløselighet.

Alt etter mengden og mengdeforholdet av en jords sesquiksyd-, (ler-), kisel-syre- og humus-kolloider og alt etter kisel-syre- og humus-kolloidenes adsorbitive mettetthet med de forskjellige kationer, hvoriblandt også vannstoffionet som betinger reaksjonen, vil derfor jorden kunne vise en meget vekslende bindingsevne overfor tilført vannoppløselig fosforsyre. Et vannoppløselig fosfats gjødningsverdi preges derfor sterkt av disse forhold i jordbunnen.

Å kunne gripe inn her og forårsake, at det adsorberende jordkompleks får en for mikro-organismer og planter gunstig sammensetning blir derfor — som allerede nevnt s. 133 — en meget viktig oppgave. Det gjelder da å frembringe slike forhold i jorden at jordvæsken får en gunstig sammensetning for organismene ikke alene m. h. t. vannstoffioner, men også m. h. t. de øvrige for stoffskiftet nødvendige radikaler, og da også fosfatradikalet.

I almindelighet søker man å øke jordens pH-verdi gjennom kalkning, men det er ikke alltid at kalkning kan fremme oppløseligheten av fosforsyren (se fig. 3 b og 9). Er jorden kalkrik, eller tilføres der så meget at der blir overskudd, så kan også kalken forårsake at fosforsyren bindes meget sterkt. Således viste serie 12 (s. 60—61) at når der foruten av aluminium også er tilstede et forholdsvis lite overskudd av kalcium, så vil fosforsyren bindes meget sterkt ved alle pH-verdier ovenfor 4.5. Alene i pH-området 6.5—7.5 vil der under disse betingelser forekomme oppløst ganske små mengder (fig. 12, s. 62). En tilførsel av kolloidal kisel-syre (natriumsilikat) vil imidlertid også her forårsake at fosforsyre frigjøres og går i oppløsning i betydelige mengder ved alle pH-verdier nedenfor 7. Dette fremgår av forsøkene i serie 17.

Serie 17. De her benyttede elektrolytopløsninger er angitt s. 109. I denne serie inneholdt altså forsøksflaskene helt tilsvarende mengder av aluminium, kalcium og fosforsyre som flaskene i serie 12 (se s. 60).

Men i serie 17 tilsattes dessuten et betydelig overskudd av kiseltsyre (og tilsvarende den mengde som blev benyttet i seriene 15 b og 16). Analyseresultatene er opført i tab. 17 og finnes fremstillet grafisk som kurve 2 i fig. 19 (s. 110—111). Kurve 1 i fig. 19 viser resultatet fra serie 12, hvor der ikke var tilsatt kiseltsyre.

Det fremgår av fig. 19 at ovenfor neutralpunktet viser fosforsyren de samme oppløselighetsforhold, hvad enten kiseltsyre er tilstede eller ikke. Ved alkalisk reaksjon er øiensynlig vannstoffionkonentrasjonen så liten at den — når der er tilstede overskudd av kalcium — forårsaker dannelsen av meget tungt oppløselige basiske kalciumfosfater, selv om kiseltsyre er tilstede. Nedenfor $\text{pH} = 7$ bevirker derimot kiseltsyren en merkbar økning i oppløseligheten (kurve 2) og særlig raskt skjer dette idet pH -verdien 6.5 passerer. Den kolloidale kiseltsyres evne til å adsorbere kalciumkationenet gjør sig altså nu merkbart gjeldende m. h. t. å fremme fosforsyrens oppløselighet. Ved $\text{pH} = \text{ca. } 5.3$ begynner det tilstedeværende aluminiumhydroksyd å gjøre sig gjeldende og fra denne verdi av og videre nedover i pH -skalaen preges oppløselighetskurvens forløp av det tilstedeværende overskudd av aluminiumhydroksyd (sml. med serie 15 b — kurve 3 i figur 17 — hvor der benyttedes de samme mengder av aluminium og kiseltsyre som i serie 17).

Forsøksresultatene av seriene 8, 15 a—b og 16 samt 12 og 17 viser altså at innenfor et meget stort pH -område har kiseltsyren en utpreget evne til å fremme fosforsyrens oppløselighet når der er tilstede overskudd av jern-, aluminium- og kalk-base.

Jordbunnens evne til å avgi vannoppløselig fosforsyre (slik at mikroorganismenes og plantenes krav kan tilfredsstilles) er altså ikke bare avhengig av jordvæskens pH -verdi, men også av mengden og mengdeforholdet mellom de tilstedeværende „reaktive“ baser (Fe, Al, Ca, Mg) og syrer (kiseltsyre, humus, kullsyre). pH -verdien gir i og for sig liten eller ingen opplysning om jordbunnens evne til å kunne avgi fosforsyre til jordvæskene. Såvel ved sur, neutral som alkalisk reaksjon vil jordartene, alt efter sin oppbygning, kunne binde fosforsyren meget forskjellig (sml. fig. 15, 16, 3 b, 9, 17, 18 og 19). Nu inneholder jorden i almindelighet desto mere av de for plantene nødvendige kationer, jo større pH -verdien er (kationene er ikke utvasket). Er da jorden oppbygget slik at der ved en forholdsvis høi pH -verdi også er gunstige tilstande for fosforsyretilførselen til organismene, så kan man vente at den vil gi god plantevekst. I nokså sur jord er de iondisperse kationer i almindelighet sterkt utvasket, i nokså alkalisk jord vil de derimot kunne forekomme tungt oppløselige (som karbonat f. eks.). Det er derfor forståelig at man i praksis i almindelighet har opnådd de beste vekstresultater i meget svak sur til meget svak alkalisk jord. Her kan tilførselen av de nødvendige plantenæringsstoffer forløpe på den for organismene gunstigste måte. Men med hensyn til fosforsyren behøver ikke dette alltid å være tilfellet (se f. eks. fig. 3 b og 9), og tiltross for den gunstige pH -verdi blir da resultatene mindre gode. I såfall blir det nødvendig å fremme fosforsyrens oppløselighet og dette kan da skje ved hjelp av natriumsilikat eller også sur humusjord, som binder det hemmende overskudd av sesquioksyder og kalk.

I jord hvor fosforsyren bindes så sterkt at den bare er tilgjengelig for organismene i ytterst små eller utilstrekkelige mengder, vil altså en tilførsel av kiseltsyre (natriumsilikat) kunne være av stor betydning såfremt da ikke jordens pH -verdi er alt for stor (se fig. 19), isåfall kan det tenkes at sur humus vil kunne binde endel av kalk- og sesquioksyd-overskuddet.

At en kiselisyretilførsel virkelig øver en fremmede innvirkning på planteveksten og at den nettop fremkaller en øket fosforsyreassimilasjon hos plantene blev allerede påvist i forrige århundrede gjennom de kjente markforsøk ved Rothamsted i England (se f. eks. Russell 1927). I de senere år har særlig L e m m e r m a n n og medarbeidere (1922, 1925, 1929) påvist og fremholdt at så er tilfellet.

Av de ovenfor omtalte forsøk (seriene 1—17) fremgår, at Fe-, Al- og Ca-basene evner å binde fosforsyren meget sterkt i pH -området 4—8. I jordbunnen vil det derfor i almindelighet

være disse baser som øver den største innflytelse på fosforsyren. Og nettop fordi den tilførte (kolloidale) kiselsyre har evnen til å binde disse (men også andre) kolloiddisperse og iondisperse baser (kationer) samtidig som den dermed evner å frigjøre de til kationene bundne anioner (fig. 17—19), så får den stor betydning for mobiliseringen av jordbunnens vannopløselige fosfater. Tilførsel av kolloidal kiselsyre bevirker dessuten også at jorden får øket sin adsorbsjonsevne overfor kationer. Dette kan være sterkt påkrevet i mange humide og semihumide strøk, hvor utvasking har gjort jordens øverste lag fattig på iondisperse baser (og kolloidal kiselsyre), men forholdsvis rik på kolloiddisperse baser (Fe, Al). Foruten sin fattigdom på iondisperse kationer vil en slik jord derfor også vise en meget sterk bindingsevne overfor den vannopløselige fosforsyre. Den blir da meget ugunstig for planteveksten. Som eksempel kan her anføres den danske hedejord, hvorfra der foreligger en rekke bestemmelser over innholdet av ion- og kolloiddisperse kationer og anioner (Weis 1929). For å fremme en sådan jords fruktbarhet trenges tilførsel av kolloidal kiselsyre. Derigjennem blir ikke alene jordens sterke bindingsevne overfor fosforsyren nedsat, men dens evne til å holde fast på (og dermed forhindre utvaskningen av) de for plantene nødvendige kationer blir styrket. Er jorden mer eller mindre sterkt sur, vil en passende kalkning kunne bringe pH-verdien opover slik at kiselsyren får anledning til å gjøre sig sterkere gjeldende.

Den kolloidale kiselsyre virker således så inngripende på jordbunnens egenskaper at det blir nødvendig å oppta kiselsyregjødningsproblemet til inngående undersøkelse. (Dette gjelder likeledes for den sure humusjord). Hvad spesielt fosforsyren angår, så vil man først kunne forstå dens vekslende binding i de forskjellige jordarter, når også jordartenes innhold av kiselsyre-, sesquioksyd- og humus-kolloider blir bestemt. Da vil man også kunne gripe inn og fremme dens oppløselighet, slik at mikroorganismer og planter opnår gode vekstbetingelser.

